

**Abbaureaktionen
an
Alkyl-triphenylphosphoniumhalogeniden**

von
Elmar Vilsmaier
aus Eggenfelden

1967

1967 # 333



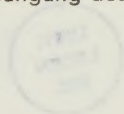
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533903_0108

Abbaureaktionen an Alkyl-triphenylphosphoniumhalogeniden

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades



vorgelegt von
Elmar Vilsmaier
aus Eggenfelden

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen - Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 29. 11. 1967

Dekan: Universitätsprofessor Dr. W. Haupt

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H. J. Bestmann

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Hans Jürgen Bestmann, danke ich herzlich für das große Interesse an dieser Arbeit und für wertvolle Ratschläge und Anregungen in zahlreichen Diskussionen.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von September 1965 bis Juli 1967 im Institut für Organische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg.

Inhaltsverzeichnis

1. Allgemeine Bemerkungen über die Art der Darstellung	1
2. Beschreibung der Versuchsanordnung	2
3. Die Hydrolyse von Natriumacetat	3
4. Die Hydrolyse von Natriumformiat	4
5. Die Hydrolyse von Natriumoxalat	5
6. Die Hydrolyse von Natriummalat	6
7. Die Hydrolyse von Natriumtartrat	7
8. Die Hydrolyse von Natriumcitrat	8
9. Die Hydrolyse von Natriumisocitrat	9
10. Die Hydrolyse von Natriumglutamat	10
11. Die Hydrolyse von Natriumglutaminsäure	11
12. Die Hydrolyse von Natriumlysinsäure	12
13. Die Hydrolyse von Natriumphenylalanin	13
14. Die Hydrolyse von Natriumtyrosin	14
15. Die Hydrolyse von Natriumhistidin	15
16. Die Hydrolyse von Natriumarginin	16
17. Die Hydrolyse von Natriumprolin	17
18. Die Hydrolyse von Natriumserin	18
19. Die Hydrolyse von Natriumthreonin	19
20. Die Hydrolyse von Natriumvalerin	20
21. Die Hydrolyse von Natriumisovalerin	21
22. Die Hydrolyse von Natriumnorvalin	22
23. Die Hydrolyse von Natriumnorleucin	23
24. Die Hydrolyse von Natriumleucin	24
25. Die Hydrolyse von Natriummethionin	25
26. Die Hydrolyse von Natriumcystein	26
27. Die Hydrolyse von Natriumcystein	27
28. Die Hydrolyse von Natriumcystein	28
29. Die Hydrolyse von Natriumcystein	29
30. Die Hydrolyse von Natriumcystein	30
31. Die Hydrolyse von Natriumcystein	31
32. Die Hydrolyse von Natriumcystein	32
33. Die Hydrolyse von Natriumcystein	33
34. Die Hydrolyse von Natriumcystein	34
35. Die Hydrolyse von Natriumcystein	35
36. Die Hydrolyse von Natriumcystein	36
37. Die Hydrolyse von Natriumcystein	37
38. Die Hydrolyse von Natriumcystein	38
39. Die Hydrolyse von Natriumcystein	39
40. Die Hydrolyse von Natriumcystein	40
41. Die Hydrolyse von Natriumcystein	41
42. Die Hydrolyse von Natriumcystein	42
43. Die Hydrolyse von Natriumcystein	43
44. Die Hydrolyse von Natriumcystein	44
45. Die Hydrolyse von Natriumcystein	45
46. Die Hydrolyse von Natriumcystein	46
47. Die Hydrolyse von Natriumcystein	47
48. Die Hydrolyse von Natriumcystein	48
49. Die Hydrolyse von Natriumcystein	49
50. Die Hydrolyse von Natriumcystein	50
51. Die Hydrolyse von Natriumcystein	51
52. Die Hydrolyse von Natriumcystein	52
53. Die Hydrolyse von Natriumcystein	53
54. Die Hydrolyse von Natriumcystein	54
55. Die Hydrolyse von Natriumcystein	55
56. Die Hydrolyse von Natriumcystein	56
57. Die Hydrolyse von Natriumcystein	57
58. Die Hydrolyse von Natriumcystein	58
59. Die Hydrolyse von Natriumcystein	59
60. Die Hydrolyse von Natriumcystein	60
61. Die Hydrolyse von Natriumcystein	61
62. Die Hydrolyse von Natriumcystein	62
63. Die Hydrolyse von Natriumcystein	63
64. Die Hydrolyse von Natriumcystein	64
65. Die Hydrolyse von Natriumcystein	65
66. Die Hydrolyse von Natriumcystein	66
67. Die Hydrolyse von Natriumcystein	67
68. Die Hydrolyse von Natriumcystein	68
69. Die Hydrolyse von Natriumcystein	69
70. Die Hydrolyse von Natriumcystein	70
71. Die Hydrolyse von Natriumcystein	71
72. Die Hydrolyse von Natriumcystein	72
73. Die Hydrolyse von Natriumcystein	73
74. Die Hydrolyse von Natriumcystein	74
75. Die Hydrolyse von Natriumcystein	75
76. Die Hydrolyse von Natriumcystein	76
77. Die Hydrolyse von Natriumcystein	77
78. Die Hydrolyse von Natriumcystein	78
79. Die Hydrolyse von Natriumcystein	79
80. Die Hydrolyse von Natriumcystein	80
81. Die Hydrolyse von Natriumcystein	81
82. Die Hydrolyse von Natriumcystein	82
83. Die Hydrolyse von Natriumcystein	83
84. Die Hydrolyse von Natriumcystein	84
85. Die Hydrolyse von Natriumcystein	85
86. Die Hydrolyse von Natriumcystein	86
87. Die Hydrolyse von Natriumcystein	87
88. Die Hydrolyse von Natriumcystein	88
89. Die Hydrolyse von Natriumcystein	89
90. Die Hydrolyse von Natriumcystein	90
91. Die Hydrolyse von Natriumcystein	91
92. Die Hydrolyse von Natriumcystein	92
93. Die Hydrolyse von Natriumcystein	93
94. Die Hydrolyse von Natriumcystein	94
95. Die Hydrolyse von Natriumcystein	95
96. Die Hydrolyse von Natriumcystein	96
97. Die Hydrolyse von Natriumcystein	97
98. Die Hydrolyse von Natriumcystein	98
99. Die Hydrolyse von Natriumcystein	99
100. Die Hydrolyse von Natriumcystein	100

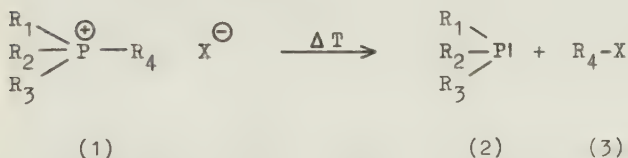
Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
I. <u>Allgemeine Reaktionen von Alkyl-triphenylphosphoniumsalzen</u>	
1. Thermische Zersetzung von Phosphoniumsalzen	3
2. Die Hydrolyse von Phosphoniumsalzen	6
3. Die Ylidbildung aus Phosphoniumsalzen	8
4. Umsetzung von Phosphoniumsalzen mit Yliden	10
II. <u>Die thermische Zersetzung von Alkyl-triphenylphosphoniumhalogeniden</u>	
1. Einleitung	15
2. Bestimmung der primären Pyrolyseprodukte	
2.1 Bedingungen für die Bestimmung der Primärprodukte	16
2.2 Versuchsanordnung zur Bestimmung der Primärprodukte	17
2.3 Analyse der Pyrolyseprodukte	21
3. Die primären Pyrolyseprodukte von Alkyl-triphenylphosphoniumhalogeniden	
3.1 Thermische Zersetzung von Alkyl-triphenylphosphoniumbromiden	24
3.2 Variation des Halogenidanions bei der Pyrolyse von Alkyl-triphenylphosphoniumsalzen	26
3.3 Erläuterung der Ergebnisse der thermischen Zersetzung von Phosphoniumsalzen	28
3.4 Der Reaktionsablauf der Eliminierung bei der Pyrolyse von Phosphoniumsalzen	41
3.5 Die Leistungsfähigkeit der zur Pyrolyse benutzten Versuchsanordnung	46

III. Abbaureaktionen an 2-(1-Phenyl)-alkyl-triphenylphosphoniumhalogeniden	
1. Darstellung der 2-(1-Phenyl)-alkyl-triphenylphosphoniumhalogenide	49
2. Thermische Zersetzung der 2-(1-Phenyl)-alkyl-triphenylphosphoniumhalogenide	52
3. Zersetzung von 1.2-Diaryl-äthyl-triphenylphosphoniumsalzen mit Basen	
3.1 Zersetzung mit Natronlauge	58
3.2 Zersetzung mit Natriumalkoholat	59
4. Abbau von 2-(1-Phenyl)-alkyl-triphenylphosphoniumsalzen mit Yliden	63
5. Auftreten von Isomeren beim Hofmann-Abbau von Phosphoniumsalzen und von Phosphinalkylenen	68
6. Die präparative Anwendung der Abbaureaktionen an 2-(1-Phenyl)-alkyl-triphenylphosphoniumsalzen	78
<u>Experimenteller Teil</u>	
IV. Allgemeine Arbeitsmethodik für Phosphinalkylene	83
V. Thermische Zersetzung von Phosphoniumsalzen	86
VI. Darstellung von Phosphoniumsalzen mit aktiven B-H-Atomen durch C-Alkylierung von Triphenylphosphinalkylenen	99
VII. Darstellung von Olefinen durch thermische Zersetzung von quartären Phosphoniumsalzen	102
VIII. Abbau der 1.2-Diaryl-äthyl-triphenylphosphoniumhalogenide mit Lauge und mit Alkoholat	108
IX. Abbau der Aryl-substituierten Äthyl-triphenylphosphoniumsalzen mit Yliden	112
Zusammenfassung	118

Einleitung

Quartäre Phosphoniumsalze (1) zerfallen bei erhöhter Temperatur in Umkehrung ihrer Bildungsweise in Phosphin (2) und Alkylhalogenid (3) ¹⁾.



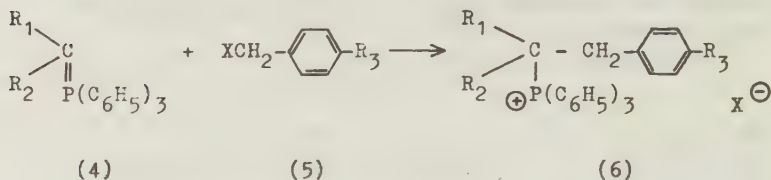
Besitzt einer der Reste R Wasserstoffe am β -C-Atom, so tritt als Konkurrenzreaktion entsprechend dem Hofmann-Abbau von Ammoniumbasen Olefinbildung auf.

Durch systematische Untersuchungen an verschiedenen Alkyl-triphenylphosphoniumhalogeniden wird in dieser Arbeit versucht, Gesetzmäßigkeiten beim thermischen Zerfall von Phosphoniumsalzen aufzufinden. Mit einer geeigneten Versuchsanordnung, die eine Weiterreaktion der primär entstandenen Zerfallsprodukte verhindert, lassen sich die Anteile an Substitution und Eliminierung bei der Pyrolyse bestimmen und so die Einflüsse des Halogenids und des Alkylsubstituenten erkennen.

Eine präparative Anwendung dieser Reaktion wird an den 2-(1-Phenyl)-alkyl-triphenylphosphoniumsalzen (6) auf-

1) N.Collie, J.chem.Soc. (London) 53, 636, 714 (1888)

gezeigt. Diese sind durch C-Alkylierung aus Triphenylphosphinalkylenen (4) ($R_1 = \text{Aryl}$) und einem Benzylhalogenid (5) leicht zugänglich.



Beim Erhitzen geben die Salze (6) in guten Ausbeuten substituierte Stilbene $R_1R_2C=CH-C_6H_4-R_3$.

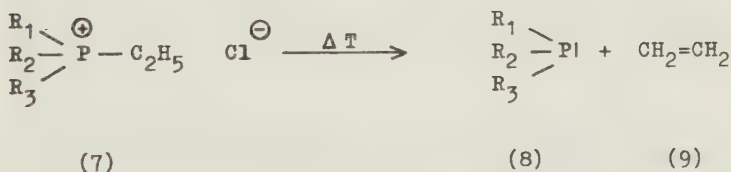
Darüber hinaus erhält man aus den Salzen (6) durch Zersetzung mit Natronlauge substituierte 1.2-Diaryl-äthane $R_1R_2CH-CH_2-C_6H_4-R_3$.

Werden für die C-Alkylierung Ylide verwendet, die statt $R_{1,2} = \text{Aryl}$ Alkylreste besitzen, so sind die erwarteten Phosphoniumsalze (6) nicht faßbar. Durch Einwirkung eines weiteren Moleküls Phosphinalkylen (4) als Base gehen sie unter Hofmann-Abbau in die entsprechenden phenylsubstituierten Olefine $R_1R_2C=CH-C_6H_4-R_3$ über.

I. Allgemeine Reaktionen von Alkyl-triphenylphosphoniumsalzen

1. Thermische Zersetzung von Phosphoniumsalzen

N.Collie ¹⁾ fand in der Zersetzung von quartären Phosphoniumsalzen ein Verfahren um gemischte tertiäre Phosphine herzustellen. Äthyl-trialkylphosphoniumsalze (7) zerfallen dabei in ein Phosphin (8) und Äthylen (9).



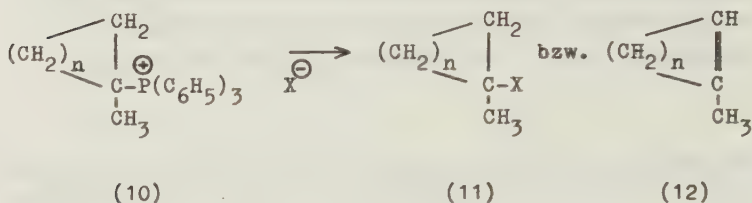
Aus dem Tetramethylphosphoniumchlorid entsteht, nach Collies Angaben, ebenfalls Äthylen und Trimethylphosphin.

In Arbeiten von J.Meisenheimer und Mitarbeitern ²⁾, die nach dieser Methode Phosphine bzw. deren Oxide darstellten, wird eine qualitative Abstufung der Haftfestigkeit der Alkylsubstituenten bei der Pyrolyse von Phosphoniumsalzen gegeben. Demnach lassen sich C_2H_5 - und $C_6H_5-CH_2$ - am leichtesten, CH_3 - und C_3H_7 - wesentlich schwerer und C_6H_5 - bei Anwesenheit eines Alkylrestes überhaupt nicht

2) J.Meisenheimer und Mitarbeiter, Liebigs Ann.Chem. 449, 213 (1926)

abspalten. Alkyl-triphenylphosphoniumsalze zerfallen deshalb immer in Triphenylphosphin und einen Alkylrest.

Aus cyclischen Alkyl-triphenylphosphoniumsalzen (10) entstehen beim Erhitzen Cycloalkylhalogenide (11) bzw. die entsprechenden Cycloalkene (12) ³⁾.



Beim Zusatz von Natriumbenzoat wird, im Gegensatz zu anderen Befunden ^{4) 5)}, nur eine Olefinbildung beschrieben.

Der Übergang vom Halogenid zu einem anderen Anion führt zu einem komplexen Reaktionsschema. Zersetzung von Phosphoniumsulfaten gibt ein Gemisch von Phosphinoxid und Phosphinsulfid ¹⁾, aus Phosphoniumnitraten entstehen bisweilen unter Detonation Phosphinoxide ²⁾. Phosphoniumbenzoate, -butyrate und -acetate zerfallen nach folgendem Schema (R=Butyl) ⁴⁾:



3) E.Kranz, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg 1967

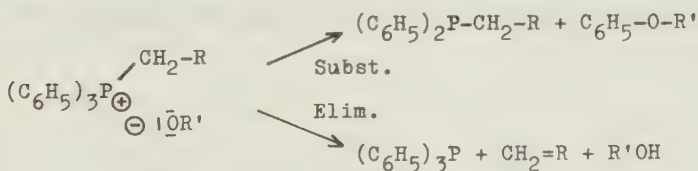
4) D.B.Denney u. H.A.Kindsgrab, J.org.Chem. 28, 1133 (1963)

5) K.L.Marsi u. G.D.Homer, J.org.Chem. 28, 2150 (1963)

Beim Äthyl-benzyl-methyl-phenylphosphoniumacetat wurde die genaue Zusammensetzung der Zersetzungsprodukte untersucht ⁵⁾.

Aussagen über Reaktionsverlauf und Mechanismus der Pyrolyse von Phosphoniumhalogeniden wurden bisher nicht gemacht. Es ist z.B. noch nicht geklärt; ob das gebildete Olefin nicht einer sekundären Pyrolyse der Halogenverbindung entstammt.

Genauer bekannt ist die thermische Zersetzung von Phosphonium-alkoholaten ⁶⁾. Werden alkoholfreie Alkyl-triphenylphosphoniumalkoxide auf 280°C erhitzt, so entstehen tertiäre Phosphine und wechselnde Mengen Olefin und Phenyl-alkyl-äther. Besitzt das Phosphoniumalkoxid ein primäres α-C-Atom so tritt neben dem tertiären Phosphin als zweite Komponente ein Phenyl-alkyl-äther (Substitution) oder ein Olefin (Eliminierung) auf.



Auf den Reaktionsablauf hat das verwendete Anion einen entscheidenden Einfluß. Während das stark nukleophile

6) S.Trippett, Proc.Chem.Soc.(London) 1963, 19;
C.T.Eyles und S.Trippett J.chem.Soc.(London) (C)
1966, 67

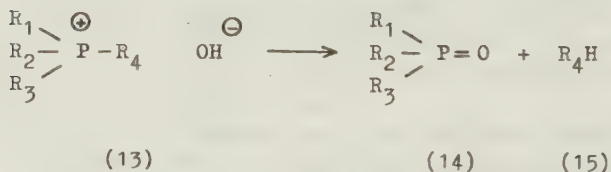
Thiophenolat nur zur Substitution führt, bewirkt das schwächer nukleophile Phenolat nur Eliminierung und das Acetat-anion Eliminierung und Substitution nebeneinander. Bei Verwendung von Methylat oder Äthylat findet man hauptsächlich Substitution.

Phosphoniumalkoxide mit sekundärem α -C-Atom reagieren unter Olefin- und Triphenylphosphin-bildung. Als Reaktionsmechanismus für die Olefinbildung wurde neben der direkten β -Eliminierung auch eine primäre α -Eliminierung bewiesen (vergl. Kap. I, 4.2).

Bei Phosphoniumalkoxiden mit tertiärem α -C-Atom wurde ausschließlich Olefinbildung gefunden.

2. Die Hydrolyse von Phosphoniumsalzen

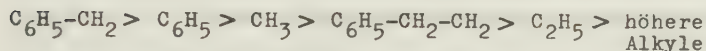
quartäre Phosphoniumhydroxide (13), die aus Phosphoniumsalzen mit Natronlauge entstehen, zerfallen irreversibel in Phosphinoxid (14) und einen Kohlenwasserstoff (15) 2) 7).



7) G.W.Fenton und C.K.Ingold, J.chem.Soc.(London) 1929, 2342;

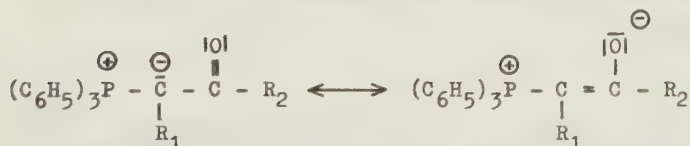
L.Hey und C.K.Ingold, J.chem.Soc, (London) 1933, 531

Dabei wird von den vier Liganden am Phosphoratom immer der als Kohlenwasserstoff abgespalten, der am elektro-negativsten bzw. am resonanzstabilisiertesten ist ⁷⁾. Es werden also mit abnehmender Leichtigkeit eliminiert:



Bei der Verseifung der Alkyl-triphenylphosphoniumsalze bildet sich daher oft Benzol und ein Alkyl-diphenylphosphinoxid. Zu den gleichen Zerfallsprodukten gelangt man auch durch Reaktion der Triphenylphosphinalkylene mit Wasser.

Anders verhalten sich die Acyl- ⁸⁾ und Alkoxycarbonyl- ⁹⁾ alkyl-triphenylphosphoniumhalogenide gegenüber Natronlauge. Diese geben die entsprechenden Ylide, die gegen Wasser weitgehend inert sind und erst beim Kochen hydrolisieren. Für ihre Beständigkeit dürfte folgende Mesomerie verantwortlich sein:

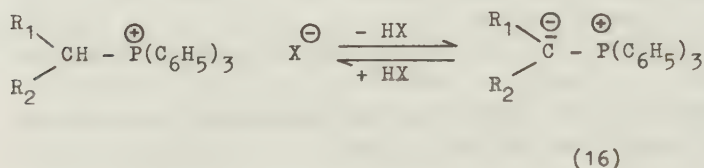


8) F. Ramirez und S. Dershowitz, J. org. Chem. 22, 41 (1957)

9) O. Issler, H. Gutmann, M. Montavon, R. Rüegg, G. Ryser und P. Zeller, Helv. Chim. Acta 40, 1242 (1957)

3. Die Ylidbildung aus Phosphoniumsalzen

Läßt man in einem geeigneten Lösungsmittel ein Äquivalent einer starken Base (z.B. Natriumamid, Natriumalkoholat, Natriumhydrid, Natriumsulfoxylat oder Phenyllithium) auf Alkyl-triphenylphosphoniumsalze einwirken, so erhält man Triphenylphosphinalkylide (16) 10) 11) 12).



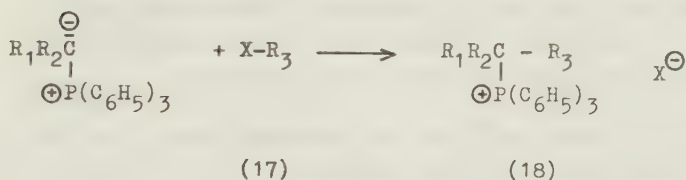
Wegen der unterschiedlichen Elektronegativität von Phosphor und Kohlenstoff kann man primär eine polare Grenzstruktur, das sog. Ylid (16) annehmen. Phosphor ist jedoch als Element der zweiten Periode dazu befähigt, die 3d-Orbitale mit Elektronen zu besetzen und so seine Oktettschale zum Dezett aufzuweiten. Die Verbindungsklasse ist somit durch zwei mesomere Grenzformeln beschreibbar.



-
- 10) G.Wittig und U.Schöllkopf, Chem.Ber. 87, 1318 (1954)
 11) G.Wittig und G.Geissler, Liebigs Ann.Chem. 580, 44 (1953)
 12) G.Wittig, H.Eggers und P.Duffner, Liebigs Ann.Chem. 619, 10 (1958)

Die semipolare Ylidstruktur verleiht den Triphenylphosphinalkylenen nucleophilen Charakter und läßt erkennen, daß sie mit den verschiedensten funktionellen Gruppen reagieren können ¹³⁾.

Mit Halogenverbindungen (17) (R = Alkyl, Acyl usw.) setzen sie sich nach folgendem allgemeinen Schema zu quartären Phosphoniumsalzen (18) um. ^{14) 15) 16) 17) 18) 19)}



Diese Salze (18) können jedoch in vielen Fällen nach einer der im nächsten Abschnitt beschriebenen Reaktionsweise mit dem Ausgangsylyd weiterreagieren und sind dann nicht faßbar.

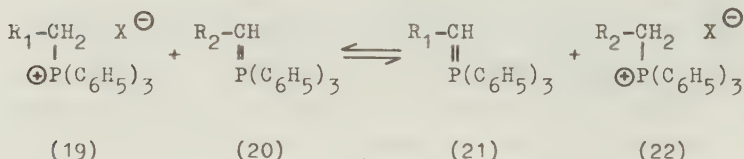
-
- 13) H.J.Bestmann, Angew.Chem. 77, 609 (1965); 77, 651 (1965) 77, 850 (1965)
 - 14) G.Wittig und M.Rieber, Liebigs Ann.Chem. 562, 177 (1949)
 - 15) H.J.Bestmann und H.Schulz, Chem.Ber. 95, 2921 (1962)
 - 16) H.J.Bestmann und B.Arnason, Chem.Ber. 95, 1513 (1962)
 - 17) H.J.Bestmann und H.Schulz, Liebigs Ann.Chem. 674, 11 (1964)
 - 18) H.J.Bestmann und K.Rostock, Angew.Chem. 77, 651 (1965)
 - 19) H.J.Bestmann, F.Seng und H.Schulz, Chem.Ber. 96, 465 (1963)

4. Umsetzung von Phosphoniumsalzen mit Yliden

4.1 Reaktionen unter α -Eliminierung (intermolekulare Umylidierung) ²⁰⁾

Phosphoniumsalze sind, da sie ein Proton abspalten können, im Sinne Brönsteds Säuren. Das zugehörige Phosphinalkylen ist die korrespondierende Base; seine Basizität wird durch die induktiven und mesomeren Effekte, die auf das α -C-Atom wirken, bestimmt. Elektronenziehende Gruppen erhöhen die Acidität des Phosphoniumsalzes und schwächen die Basizität des Phosphinalkylens.

Es kommt deshalb, wenn man ein Phosphoniumsalz (19) mit einem Phosphinalkylen (20) zusammenbringt, zur Ausbildung eines Säure-Basen-Gleichgewichts.



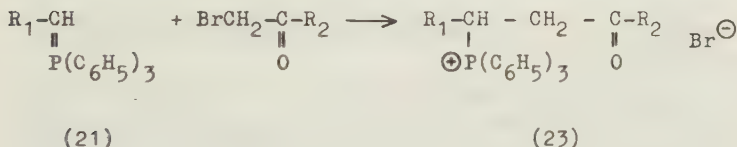
Ist die Acidität der beiden Phosphoniumsalze (19) und (22) verschieden, so stellt sich das Gleichgewicht so ein, daß aus der Umsetzung das am schwächsten saure Salz und das am wenigsten basische Ylid hervorgeht.

4.2 Reaktionen unter β -Eliminierung (Hofmann-Abbau)

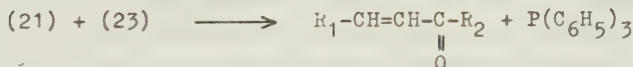
Phosphoniumsalze, bei denen die H-Atome in der β -Stel-

20) H.J.Bestmann, Chem.Ber. 95, 58 (1962)

lung zum Phosphoratom besonders aktiviert sind, können unter Hofmannschem Abbau zerfallen. 7) 18) 19) 21) 22) 23) Solche Phosphoniumsalze treten z.B. als Zwischenstufe bei der Umsetzung von Triphenylphosphinalkylenen (21) mit Bromessigsäurealkylestern ($R_2 = OR'$) oder α -Bromketonen ($R_2 = \text{Alkyl}$) auf. 18) 19)



Weitere Einwirkung von Ausgangsyld (21) spaltet (23) in Triphenylphosphin und α - β ungesättigte Carbonylverbindung.



Durch Einsatz von deuterierten Halogenverbindungen $BrCD_2-CO-R_2$ konnte der Reaktionsmechanismus aufgeklärt werden. Dabei zeigte sich:

Neben der direkten β -Eliminierung (55%) tritt auch eine α -Eliminierung (45%) auf ²⁴⁾.

21) M.Grayson, P.T.Keough und G.A.Johnson, J.Am.chem. Soc. 81, 4803 (1959)

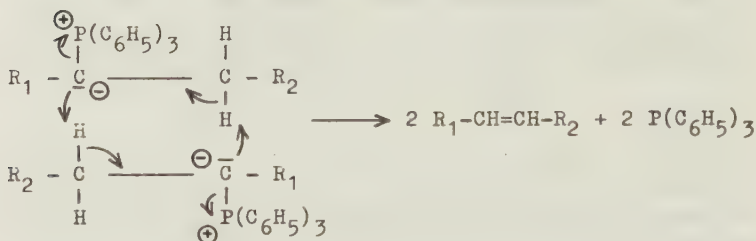
22) R.P.Welcher und N.E.Day, J.org.Chem. 27, 1824 (1962)

23) H.Hoffmann, Chem.Ber. 94, 1331 (1961)

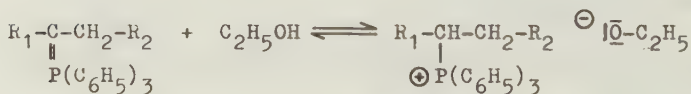
24) H.Dornauer, Diplomarbeit, Univ.Erlangen-Nürnberg 1966

Das durch α -Eliminierung entstandene Ylid wird durch intermolekulare Protonenverschiebung zum Olefin abgebaut ²⁵⁾.

Es wird angenommen, daß zwei Ylide über einen sechsgliedrigen Übergangszustand unter gegenseitiger β -Eliminierung in das Olefin und Triphenylphosphin zerfallen.



Elektronenziehende Gruppen R_2 und elektronendrückende Gruppen R_1 sind die besten Voraussetzungen für den Hofmann-Abbau. Ein sehr rascher Abbau wurde bei Verwendung von Alkoholat als Base oder Zugabe von Alkoholen zu Yliden beobachtet ²⁵⁾. Die Ylidbildung ist wegen des sich einstellenden Ylid-Phosphoniumalkoholat-Gleichgewichtes nicht mehr irreversibel:



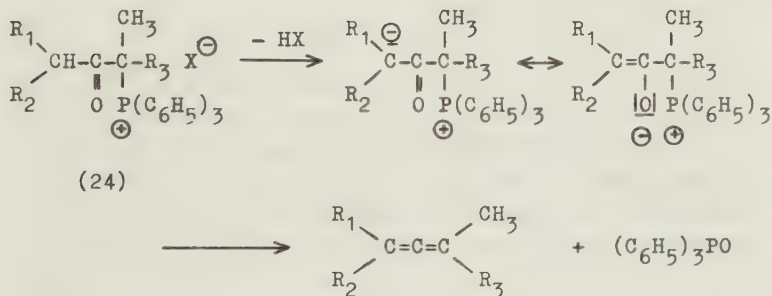
Das Alkoholatanion, das stärker basisch als das Ylid

25) H.J.Bestmann, H.Häberlein und I.Pils, Tetrahedron 20, 2079 (1964)

ist, kann nun das Phosphoniumsalz direkt in β -Stellung angreifen. Da außerdem beim Ylid das freie Elektronen-paar am α -C-Atom die Acidität der β -H-Atome herabsetzt, hat eine irreversible Ylidbildung einen langsameren Hofmann-Abbau zur Folge. Eine ähnliche Beschleunigung des Abbaus wie mit Alkoholat konnte durch Zugabe katalytischer Mengen Benzoesäure zum Ylid gefunden werden ²⁶⁾.

4.3 Reaktionen unter γ -Eliminierung

1-Acyl-1-alkyl-äthyl-triphenylphosphoniumsalze (24), die durch Reaktion von Triphenylphosphin-1-alkyl-äthyle-nen mit Säurechloriden entstehen, besitzen in α - und in β -Stellung keine aktivierten H-Atome. Sie zerfallen bei der Einwirkung von weiterem Ylid unter γ -Eliminierung in ein substituiertes Allen und in Triphenylphosphin-oxid ²⁷⁾.



26) G.Graf, Dissertation, T.H.München, 1966

27) H.J.Bestmann und H.Hartung, Angew.Chem. 75, 297 (1963);

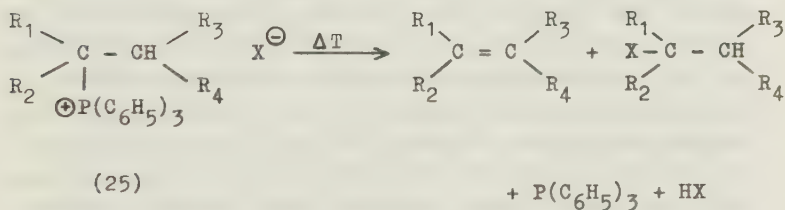
H.Liberda, Diplomarbeit, Univ.Erlangen-Nürnberg 1966

Die hier beschriebenen Reaktionen der Phosphoniumsalze mit Yliden sind vor allem bei der Umsetzung von Triphenylphosphinalkylenen mit Halogenverbindungen bedeutungsvoll.

II. Die thermische Zersetzung von Alkyl-triphenylphosphoniumhalogeniden

1. Einleitung

Als Zersetzungsprodukte bei der Pyrolyse eines Phosphoniumsalzes (25) entsteht im allgemeinen ein Gemisch aus Olefin, Alkylhalogenid, Triphenylphosphin und Halogenwasserstoff.



Diese Primärprodukte können jedoch bei der hohen Temperatur, bei der die Zersetzung durchgeführt wird, weiterreagieren. Als Base ist Triphenylphosphin in der Lage, Alkylhalogenide unter Abspaltung von Halogenwasserstoff in Olefine zu verwandeln. Besonders bei sekundären und tertiären Halogenverbindungen tritt diese Reaktion leicht auf ⁶⁾.

Die Halogenwasserstoffabspaltung kann auch aus einer reinen Pyrolyse des Alkylhalogenids resultieren ²⁸⁾. Andererseits entstehen aus Olefinen und Halogenwasser-

28) Kinetische Untersuchungen über die Pyrolyse von Alkylhalogeniden finden sich bei A. Maccoll et al. J.chem.Soc.(London) 1955, 979; ibid 1955, 2445

stoff Alkylhalogenide. Somit sind Olefin, Alkylhalogenid und Halogenwasserstoff durch eine Gleichgewichtsreaktion miteinander verbunden.



Die Zusammensetzung des Gemisches aus den drei Komponenten hat für eine bestimmte Temperatur einen charakteristischen Wert. Für die Pyrolyse eines Phosphoniumsalzes bedeutet dies, daß die gefundene Zusammensetzung des Olefin-Alkylhalogenidgemisches aus einer Sekundärreaktion stammen kann und nicht die primäre Zusammensetzung wiedergibt. Um einen Einblick in den Mechanismus der Zersetzung von Triphenylphosphoniumsalzen zu erhalten, war es daher notwendig, die primäre Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte zu identifizieren.

2. Bestimmung der primären Pyrolyseprodukte

2.1 Bedingungen für die Bestimmung der Primärprodukte

Für die Bestimmung der primären Zersetzungsprodukte ist es wichtig, die sekundäre Einstellung des Gleichgewichtes des Olefin-Alkylhalogenidgemisches zu verhindern. Dabei sind zwei Einflüsse zu beachten:

2.1.1 Je geringer die Menge des zur Pyrolyse benötigten Phosphoniumsalzes ist, um so weniger besteht die Möglichkeit einer Addition von HX an das Olefin. Am besten geeignet, die entstandenen Substanzen in möglichst kleinen Mengen sowohl zu identifizieren als auch quantitativ zu bestimmen, ist die Gaschromatogra-

phie. Für die Bestimmung der Pyrolyseprodukte genügt es dabei weniger als 1 mg Phosphoniumsalz zu zersetzen. Eine Pyrolyse des Phosphoniumsalzes direkt im Trägergasstrom nach Art der Reaktionsgaschromatographie²⁹⁾ führt jedoch zu falschen Ergebnissen. Die geringen verwendeten Substanzmengen machen zwar eine Anlagerung von Halogenwasserstoff an das Olefin wegen der sehr großen Verdünnung der Reaktionspartner unwahrscheinlich, schließen jedoch eine sekundäre Pyrolyse des Alkylhalogenides bei der hohen Temperatur nicht aus.

2.1.2 Um die letztgenannte Störreaktion zu umgehen, müssen die Reaktionsprodukte bei der Pyrolyse sehr schnell entfernt und abgekühlt werden, so daß das Gleichgewicht gewissermaßen einfriert. Dazu ist es zweckmäßig, die Phosphoniumsalze im Vakuum zu zersetzen und die Reaktionsprodukte sofort mit flüssiger Luft abzukühlen. Es werden dabei Sekundärreaktionen, wie sie vorher beschrieben wurden um so mehr ausgeschlossen, je kürzer der Abstand zwischen Zersetzungsstelle und gekühlter Glaswand ist.

2.2 Versuchsanordnung zur Bestimmung der Primärprodukte

Nach den in 2.1 beschriebenen Anforderungen wurde folgende Versuchsanordnung geschaffen:

29) F. Drawert, R. Felgenhauer und G. Kupfer, *Angew. Chem.* 72, 555 (1960)

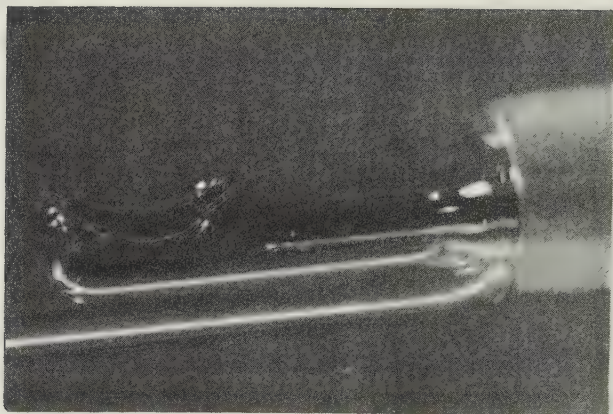


Abb.1 Pyrolyseanordnung

Ein einseitig verschlossenes Quarzrohr ist mit einer kleinen Mulde versehen. Die Größe der Mulde ist so bemessen, daß sie ungefähr 5-10 mg Phosphoniumsalz aufnehmen kann. Die kleine Mulde ist innen von einer elektrischen Heizspirale umgeben, die den für die Pyrolyse notwendigen Temperaturbereich liefert. Ein 7-8 Sekunden langer elektrischer Strom der Spannung 20 Volt erzeugt auf der Oberfläche des Quarzglases eine Temperatur von 300-350°C. Dieser Zersetzungsöffel steckt in einem Glasrohr, das evakuiert und durch Aufgießen von flüssiger Luft gekühlt werden kann. Die Entfernung zwischen der erhitzten Mulde und der mit flüssiger Luft gekühlten Glaswand beträgt 5-6 mm. Je nachdem, ob das bei der Zersetzung entstehende Olefin bei Raumtemperatur flüssig oder gasförmig ist, verfährt man nach zwei verschiedenen Methoden.

2.2.1 Bei flüssigem Olefin

In dem unten abgebildeten Gefäß wird ca. 1 ml Lösungsmittel mit flüssiger Luft eingefroren, der Zersetzungslöffel mit dem Phosphoniumsalz eingebracht und kurz evakuiert.

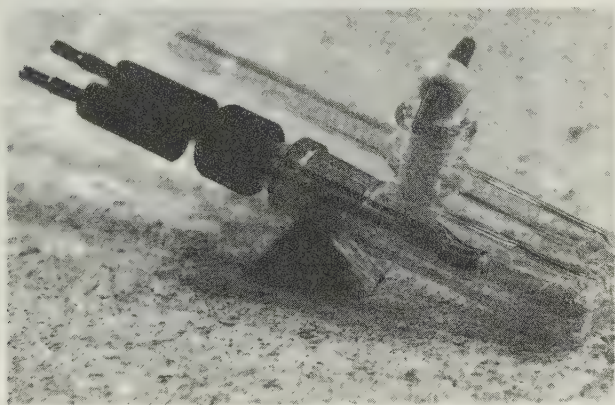


Abb.2 Zersetzungsapparatur bei der Entstehung flüssiger Olefine

Man pyrolysiert, während von außen mit flüssiger Luft gekühlt wird und bringt die Zersetzungsprodukte nach dem Auftauen des Lösungsmittels durch kurzes Schütteln in Lösung. Diese Lösung wird gaschromatographisch untersucht.

2.2.2 Bei gasförmigem Olefin

Da gasförmige Olefine sich nicht quantitativ in einem Lösungsmittel lösen, kann die vorher beschriebene Methode nicht angewandt werden. Es ist deshalb für eine

quantitative Analyse notwendig, die Zersetzungssapparat-
tur direkt an die Säule des Gaschromatographen anzu-
schließen. Die Pyrolyse wird dazu in dem in Abb.3 ge-
zeigten Gefäß ausgeführt.

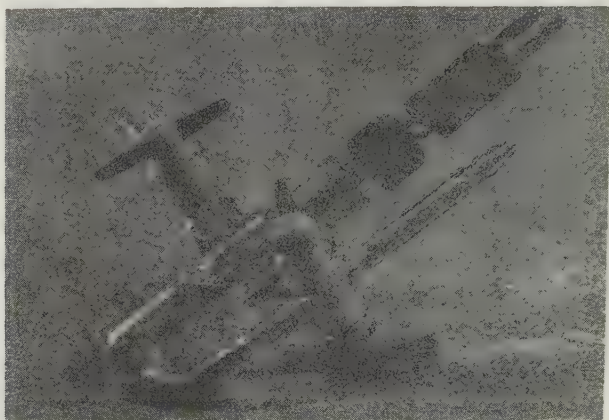


Abb.3 Zersetzungssapparat bei der Entstehung
gasförmiger Ölefine

Man evakuiert die Apparatur nach dem Einbringen des
Phosphoniumsalzes, zersetzt unter Aufgießen von flüssi-
ger Luft und schließt nach dem Auftauen der Zersetzungs-
produkte die Pyrolyseapparatur an die Säule des Gaschro-
matographen. Durch Öffnen des linken Hahns werden mit dem
infolge des vorher angelegten Vakuums einströmenden Trä-
gergas die Pyrolyseprodukte auf das vor dem rechten Hahn
befindliche Chromosorb gebracht. Sie befinden sich somit
in einem relativ kleinen Volumen und gelangen nach dem
Öffnen des rechten Hahns mit dem Stickstoffstrom auf die
Trennsäule.

Das Einbringen der Vergleichssubstanzen geschieht folgen-

dermaßen: Auf den durch Eintauchen in flüssige Luft gekühlten Quarzlöffel werden 0,5 µl der Vergleichssubstanz gebracht. Anschließend verfährt man wie oben bei der thermischen Zersetzung der Phosphoniumsalze. Auf diese Weise lassen sich einigermaßen gut reproduzierbare Retentionszeiten der eingebrachten Verbindungen erreichen. Für eine exakte qualitative Identifizierung der bei der Pyrolyse entstandenen Stoffe empfiehlt es sich jedoch nebenbei das Verfahren 2.2.1 zu benutzen.

2.3 Analyse der Pyrolyseprodukte

Die Gaschromatographie dient in diesem Falle zur quantitativen Bestimmung von Stoffen und ist somit in erster Linie ein analytisches Hilfsmittel. Aus diesem Grunde werden spezielle gaschromatographische Probleme, wie die Bestimmung der Retentionszeiten oder der optimalen Trennmöglichkeiten nicht berücksichtigt. Infolge der stark verschiedenen Siedepunkte der Halogenverbindungen und der Olefine treten im allgemeinen besondere Trennprobleme nicht auf. Die Arbeitsbedingungen für den Gaschromatographen sind allerdings so zu wählen, daß bei der Zersetzung auftretende Isomere des Olefins oder des Alkylhalogenids erkennbar werden. Außerdem muß man bei der Wahl der Arbeitstemperatur berücksichtigen, daß Sekundärreaktionen der Pyrolyseprodukte im Injektorraum und auf der Trennsäule unterbleiben. Ob der gewählte Temperaturbereich eine Sekundärreaktion ausschließt, läßt sich leicht durch Chromatographieren der reinen Vergleichssubstanzen feststellen. Als Säulenfüllmaterial erwies sich mit 5% SE 30 belegtes Chromosorb W für alle Analysen als geeignet.

Für eine quantitative Analyse müssen aus dem Gaschromatogramm die Gewichtsprozente an Olefin und an Alkylhalogenid bestimmt werden. Da aber ein Flammenionisationsde-

tektor auf die beiden Verbindungsklassen in besonderem Maße verschieden stark anspricht, sind Korrekturfaktoren notwendig ³⁰⁾. Der stoffspezifische Korrekturfaktor f_i ist die Zahl, mit der man einen Flächenwert der Substanz i multiplizieren muß, damit der so korrigierte Flächenwert dem Gewicht der Substanz i direkt proportional wird. Als Bezugssubstanz dient Benzol, dessen stoffspezifischer Korrekturfaktor den Wert 1,000 erhält. Die stoffspezifischen Korrekturfaktoren lassen sich nach einer Näherungsbeziehung berechnen ³¹⁾:

$$\text{Näherungs-}f_i = 0,923 \cdot \frac{M_i}{n \cdot 12}$$

M_i = Molekulargewicht der Substanz i
 n = Anzahl der C-Atome in Substanz i

Für Monoalkene ergibt sich unabhängig von der Anzahl der C-Atome:

$$f_i = 1,075$$

Die experimentelle Bestimmung beim Äthylen ergab 1,055. ³²⁾
Diese Formel gilt jedoch nicht für Halogenverbindungen.

30) R.Kaiser, Chromatographie in der Gasphase III, Bibliograph. Institut Mannheim 1962

31) L.Ongkiehong, Dissertation Techn.Hogeschool Eindhoven 1960

32) I.Halasz, Vortrag zum General annual meeting Gas Chromatography Discussion Group Birmingham, April 1961

Da außerdem die stoffspezifischen Korrekturfaktoren nur für einen unter optimalen Bedingungen betriebenen Flammenionisationsdetektor gelten, wurde für jede Zersetzungsanalyse ein Eichchromatogramm angefertigt. Dazu chromatographiert man Gemische genau bekannter Zusammensetzung einerseits aus Alkylhalogenid und einem aromatischen Kohlenwasserstoff und andererseits aus dem aromatischen Kohlenwasserstoff und Hexen. So erhält man eine direkte Eichbeziehung zwischen dem Alkylhalogenid und dem Olefin. Da für alle Olefine in erster Näherung der stoffspezifische Korrekturfaktor gleich ist ^{30) 31)} und außerdem Eichmessungen mit gasförmigen Olefinen schwierig sind, wurde Hexen als Eichsubstanz gewählt. Nur wenn die Eichchromatogramme anschließend an die Zersetzungsanalyse gemacht werden, ist eine richtige Auswertung der Zersetzungschromatogramme gewährleistet. Der Korrekturfaktor gilt deshalb nur für die jeweils durchgeführte Bestimmung.

Bezieht man die Gewichtsprozente des entstandenen Olefins und Alkylhalogenids auf deren Molekulargewicht, so lassen sich die Anteile an Substitution und an Eliminierung bestimmen.

Die Ausbeute an Zersetzungsprodukten wurde nicht erfaßt. Für die Bestimmung der primär bei der Zersetzung entstehenden Stoffe ist eine sehr kurze Pyrolysedauer notwendig. In dieser kurzen Zeit ist aber die Zersetzung des Salzes unvollkommen. Es hat deswegen bei dieser Pyrolysemethode eine Ausbeutebestimmung keinen Sinn.

Die ungefähre Größenordnung für die Ausbeute bei der Pyrolyse von Phosphoniumsalzen läßt sich jedoch aus präparativen Anwendungen ersehen: So werden bei der Pyrolyse von Cycloalkyl-triphenylphosphoniumsalzen je nach Art des Cycloalkylrestes Ausbeuten zwischen 30 und 60% er-

reicht ³⁾. Die in Kap.III.2 dieser Arbeit beschriebenen thermischen Zersetzungen von Phosphoniumsalzen verlaufen mit 65 bis 75% Ausbeute.

3. Die primären Pyrolyseprodukte von Alkyl-triphenylphosphoniumhalogeniden

Durch Verwendung der in 2.2 beschriebenen Apparatur lassen sich die bei der thermischen Zersetzung von Phosphoniumsalzen entstehenden primären Stoffe bestimmen.

3.1 Thermische Zersetzung von Alkyl-triphenylphosphoniumbromiden

In Tabelle I sind die Ergebnisse der Pyrolyse von Alkyl-triphenylphosphoniumbromiden zusammengefaßt.

Tabelle I

Pyrolyse von Alkyl-triphenylphosphoniumbromiden $R-P^+(C_6H_5)_3Br^-$
nach dem in 2.2 beschriebenen Verfahren

Nr. Einges. Salz $R-P^+(C_6H_5)_3Br^-$ R	Zusammensetzg. d. Pyrolyseprodukts	Reaktionsablauf a)			
		% Olefin	% Halog.	% Elim.	% Subst.
1 CH_3-CH_2-	27	73	58	42	
2 $CH_3-CH_2-CH_2-$	45	55	70	30	
3 $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-$	68,5 b)	31,5	85	15	
4 $(CH_3)_2CH-CH_2-$	39	61 c)	61	39	
5 $CH_2=CH-CH_2-$	4 d)	96	12	88	
6 $C_6H_5-CH_2-CH_2-$	93	7	96	4	
7 $(CH_3)_2CH-$	97	3	99	1	
8 $C_6H_5-CH-CH_3$	87	13	93	7	
9 cycl.- C_6H_{11}	100	-	100	-	
10 cycl.- C_5H_9	100	-	100	-	
11 $(CH_3)_3C-$	94	6	98	2	

a) Bezieht man die Gewichtsprozente des entstandenen Olefins und Alkylhalogenids auf deren Molekulargewicht, so lassen sich die Anteile an Substitution und an Eliminierung und damit der Reaktionsablauf der Pyrolyse bestimmen (s. S. 23).

- b) 80% Buten(1), 14% Buten(2)-cis, 6% Buten(2)-trans
- c) 51% Isobutylbromid, 49% tert. Butylbromid
- d) Propadien (Allen)

Mit Ausnahme der zwei angegebenen Beispiele Nr.3 und 4 werden in allen Fällen nur isomerenfreie Alkylhalogenide und Olefine beobachtet. Abb.4 zeigt ein Gaschromatogramm, wie es bei den meisten Salzpyrolysen erhalten wurde.

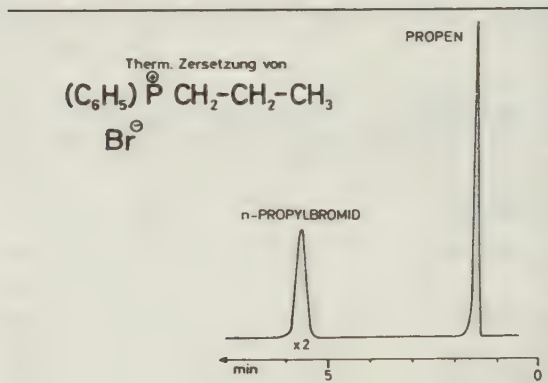


Abb.4 Pyrolyse von n-Propyl-triphenylphosphoniumbromid

3.2 Variation des Halogenidanions bei der Pyrolyse von Alkyl-triphenylphosphoniumsalzen

Der Einfluß des Halogenidanions auf die thermische Zersetzung von Alkyl-triphenylphosphoniumsalzen ist in Tabelle II zusammengefaßt.

Tabelle II

Pyrolyse von Alkyl-triphenylphosphoniumhalogeniden

$R-P^+(C_6H_5)_3 X^-$ in der in 2.2 beschriebenen Zersetzungs-
apparatur

Nr.	Einges. Salz		Zusammensetzung d. Pyrolyseprodukts		Reaktionsablauf a) d. Pyrolyse	
	R	X	% Olefin	% Halog.	% Elim.	% Subst.
1	CH_3-CH_2-	Cl	14	86	26	74
		Br	27	73	58	42
		J	5	95	25	75
2	$CH_3-(CH_2)_3-$	Cl	45	55	58	42
		Br	68,5	31,5	85	15
3	$(CH_3)_2CH-$	Cl	64	36	77	23
		Br	97	3	99	1
		J	87	13	96	4
4	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ C_6H_5 \end{array} CH-$	Cl	73	27	78	22
		Br	87	13	93	7
5	$(CH_3)_3C-$	Cl	95	5	97	3
		Br	94	6	98	2
		J	87	13	96	4

a) Vergl. Anmerkung a) auf Seite 25

3.3 Erläuterung der Ergebnisse der thermischen Zersetzung von Phosphoniumsalzen (Tabelle I und II)

Bei der Pyrolyse von Phosphoniumsalzen treten zwei Konkurrenzreaktionen auf. Das Gemisch aus Olefin und Alkylhalogenid entsteht aus dem Wechselspiel zwischen Substitution und Eliminierung. Deshalb soll auf einige Grundsachen von Substitutions- und Eliminierungsreaktionen eingegangen werden. Der Einfluß der Temperatur, des Lösungsmittels und der abzusplittenden Gruppe können jedoch hier, da es sich in diesem Falle für alle Versuche um konstante Größen handelt, außer Acht gelassen werden. Dagegen ist es notwendig, die sterischen Effekte und die Einflüsse der angreifenden Base bei Substitutions- und Eliminierungsreaktionen genauer zu behandeln.

3.3.1 Allgemeine Zusammenhänge zwischen Substitution und Eliminierung

3.3.1.1 Sterische Effekte

Durch kinetische Messungen der Finkelstein-Reaktion (Ersatz des Halogenidatoms in einem Alkylhalogenid durch ein anderes) ließen sich sterische Effekte bei S_N2 -Reaktionen erfassen ³³⁾ ³⁴⁾. Dabei zeigte sich, daß wachsende Verzweigung am α - und am β -C-Atom die Geschwindigkeit der Substitution stark herabsetzt. Berücksichtigt man, daß bei einer S_N2 -Reaktion im Übergangszustand die Gruppenthäufung größer wird, so scheint die Ursache für den vorgenannten Effekt in einer zunehmenden sterischen Wechselwirkung der Substituenten am α - und β -C-Atom zu liegen.

33) P.B.D. de la Mare et al., J.chem.Soc. 1955, 3169

34) C.K.Ingold, Quart.Rev. 11, 1 (1957)

Weit größere Bedeutung wird allerdings dem sog. Masseneffekt zugeschrieben ³³⁾. Dieser beeinflusst die Aktivierungsentropie so, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten von schwereren gegenüber leichteren Verbindungen abnehmen. Das bedeutet, daß die Substitutionsgeschwindigkeit der Alkylhalogenide R-X vom Molekulargewicht von R stark abhängig ist.

Eine S_N1-Substitution dagegen wird durch zunehmende α - und β -Verzweigung begünstigt ³⁵⁾. Diese Begünstigung hängt mit der Winkelaufweitung beim Übergang von der Tetraederkonfiguration des vierbindigen C-Atoms zum dreibindigen ebenen C-Atom des Carboniumions zusammen.

Bei der Eliminierung wirkt sich eine zunehmende α -Verzweigung als reaktionsbeschleunigend aus und zwar sowohl bei E1 als auch bei E2. Den Grund sieht man darin, daß eine α -Alkylgruppe die Doppelbindung und auch den Übergangszustand durch Hyperkonjugation stabilisiert ³⁶⁾.

Eine zunehmende β -Verzweigung hat bei einer E2-Eliminierung eine Überlagerung von zwei Effekten zur Folge. Dem beschleunigenden Hyperkonjugationseffekt der hinzukommenden Methylgruppen wirkt verlangsamernd deren sterischer und induktiver Effekt entgegen. Genauere Meßergebnisse hierüber liegen nicht vor.

Die E1-Eliminierung erfährt dagegen im allgemeinen eine Beschleunigung durch eine zunehmende β -Verzweigung. Durch Eliminierung eines β -Protons aus dem Carboniumion

35) H.C.Brown und H.L.Berneis, J.Am.chem.Soc. 75, 10 (1953)

36) M.L.Dhar, E.D.Hughes und C.K.Ingold, J.chem.Soc. (London) 1948, 2058; *ibid.* 1948, 2065

nimmt am β -C-Atom der Bindungswinkel zu und die Gruppenehäufung wird geringer ³⁷⁾.

Für die Wechselwirkung von Substitution und Eliminierung bedeutet dies:

Zunehmende α -Verzweigung begünstigt die E2-Eliminierung gegenüber der S_N2 -Substitution. Zunehmende β -Verzweigung verlangsamt die S_N2 - und wahrscheinlich auch die E2-Reaktion. Eine wachsende sterische Gruppenehäufung (zunehmende α - und β -Verzweigung) bevorzugt die S_N1 - gegenüber der S_N2 -Reaktion und gleichzeitig damit die E1- gegenüber der S_N1 -Reaktion.

3.3.1.2 Effekte der angreifenden Base

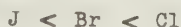
Da bei der Pyrolyse von Phosphoniumsalzen nur Halogenid-anionen verwendet wurden, seien die nachfolgenden Betrachtungen auf Halogenide beschränkt.

Die Konkurrenzreaktionen Substitution und Eliminierung werden durch zwei verschiedene Eigenschaften der angreifenden Base beeinflusst: Die Nukleophilie einer Base ist für die Substitution, die Basizität dagegen für die Eliminierung verantwortlich. Während im allgemeinen die Nukleophilie mit steigender Polarisierbarkeit vom Chlorid zum Jodid zunimmt, kehrt sich bei der Verwendung von aprotischen Lösungsmitteln die Reihenfolge um ³⁸⁾. Das hat

37) H.C.Brown und R.S.Fletcher, J.Am.chem.Soc. 72, 1223 (1950)

38) Bei der Finkelstein-Reaktion wird die Umkehrung der nukleophilen Reihe durch Übergang vom protischen polaren zum aprotischen dipolaren Lösungsmittel zur Darstellung von Alkylfluoriden ausgenutzt. Vergl. Finkelstein-Reaktion, A.Roeding in Houben-Weyl, Bd. V/4, S.595 (1960)

folgenden Grund: Im polaren protischen Lösungsmittel sind die stark basischen wenig polarisierbaren Anionen (z.B. $\text{Cl}^\ominus$) stark solvatisiert. Sie besitzen dadurch weniger nukleophile Kraft als schwächer basische und besser polarisierbare Anionen (z.B. $\text{J}^\ominus$). Beim Übergang zum dipolaren aprotischen Lösungsmittel werden die Ionen nur wenig solvatisiert, so daß sich ihre gesamte Nukleophilie gegenüber dem Substrat auswirken kann. Für Substitutionen in aprotischen dipolaren Lösungsmitteln haben die Halogene folgende steigende Nukleophilie:



Gleichlaufend damit steigt auch die Basenstärke, d.h. die Affinität gegenüber H-Atomen, wie sie bei einer β -Eliminierung eine Rolle spielt, an. Je nach dem ob der nukleophile oder basische Charakter ausgeprägter ist, erhält man überwiegende Substitution oder Eliminierung. Die unterschiedliche Verhaltensweise von Halogenidanionen tritt nur bei $\text{E2/S}_\text{N}2$ -Reaktionen auf. Auf $\text{E1/S}_\text{N}1$ -Reaktionen hat die angreifende Base in erster Näherung keinen Einfluß. 39) 40)

Nach diesen allgemeinen Betrachtungen über das Zusammenspiel von Eliminierung und Substitution können die Ergebnisse von Tabelle I und II näher erläutert werden.

39) C.A.Bunton, G.H.Greenstreet, E.D.Hughes und C.K. Ingold, J.chem.Soc. (London) 1954, 647

40) P.B.D. de la Mare, E.D.Hughes, C.K.Ingold und Y.Pocker, J.chem.Soc. (London) 1954, 2930

3.3.2 Erklärung der Ergebnisse aus Tabelle I

Zunächst soll der Reaktionsablauf der Pyrolyse von Phosphoniumsalzen mit verschiedenen primären α -C-Atomen verglichen werden. Dabei zeigt sich folgendes:

Einen wesentlichen Einfluß auf das Verhältnis von Substitution zu Eliminierung hat die Acidität der β -H-Atome. Eine Aktivierung der β -CH-Bindung wie beim 2-Phenyl-äthyl-triphenylphosphoniumbromid (Tab.I Nr.6) hat ein starkes Überwiegen der Eliminierung zur Folge. (96% Eliminierung). Umgekehrt resultiert aus einer Desaktivierung der β -H-Atome wie im Allyl-triphenylphosphoniumbromid (Tab.I Nr.5) hauptsächlich eine Substitution (88% Substitution).

Es läßt sich außerdem feststellen, daß mit wachsender Kettenlänge des Substituenten R, wie zu erwarten, die Eliminierung auf Kosten der Substitution zunimmt. So steigt der Anteil der Eliminierung von 58% beim Äthylsalz über 70% beim Propylsalz zu 85% beim n-Butylsalz an. Als Ursache kann, wie im vorhergehenden Abschnitt 3.3.1.1 beschrieben, die zunehmende Raumerfüllung des Alkylrestes und auch der durch das ansteigende Molekulargewicht des Alkylrestes bedingte Masseneffekt angeführt werden (beides bedingt eine Abnahme der Substitutions- und eine Zunahme der Eliminierungsbereitschaft, s. S. 28, 29).

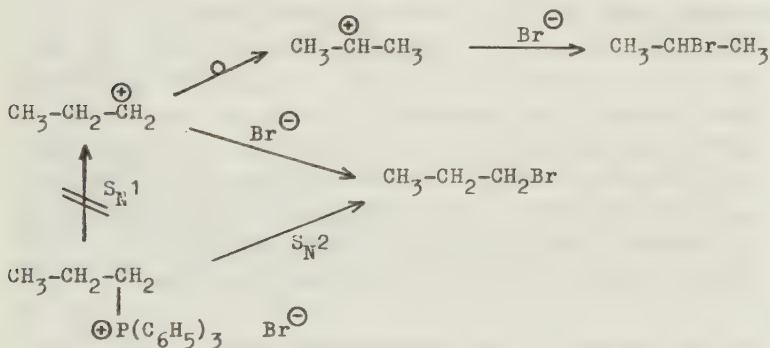
Eine Kettenverlängerung, die auf einer zunehmenden Verzweigung am β -C-Atom beruht, hat jedoch kein Ansteigen der Eliminierung zur Folge. Dies wird beim Übergang vom n-Propylsalz zum Isobutylsalz deutlich.



Beim Isobutylsalz wirken die beiden Methylgruppen auf das β -C-Atom mit einem +I Effekt (geringere Acidität des β -H-Atoms) und mit einem sterischen Effekt. Die Wirkung auf das α -C-Atom (Angriffspunkt der Substitution) beruht dagegen nur auf der zunehmenden Raumerfüllung. Dadurch ist die Substitution beim Isobutylsalz (39%) etwas begünstigter als beim n-Propylsalz (30%).

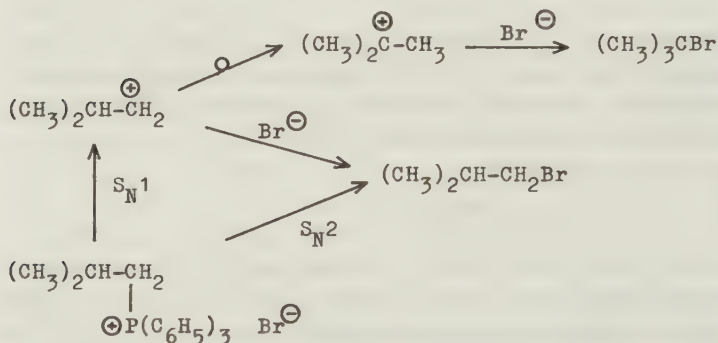
Es wurde vorher festgestellt (s. S. 30), daß eine zunehmende β -Verzweigung die S_N1 - gegenüber der S_N2 -Reaktion begünstigt. Tatsächlich findet man beim Übergang vom n-Propylsalz zum Isobutylsalz eine teilweise Änderung des Reaktionsablaufs:

Die Zersetzung von n-Propyl-triphenylphosphoniumbromid liefert neben Propen nur n-Propylbromid und kein Isopropylbromid. Würde eine S_N1 -Reaktion, die mit dem intermediären Auftreten eines Carboniumions verbunden ist, ablaufen, so müßte auch Isopropylbromid neben n-Propylbromid entstehen.



Das Fehlen von Isopropylbromid spricht somit für einen S_N2 -Mechanismus.

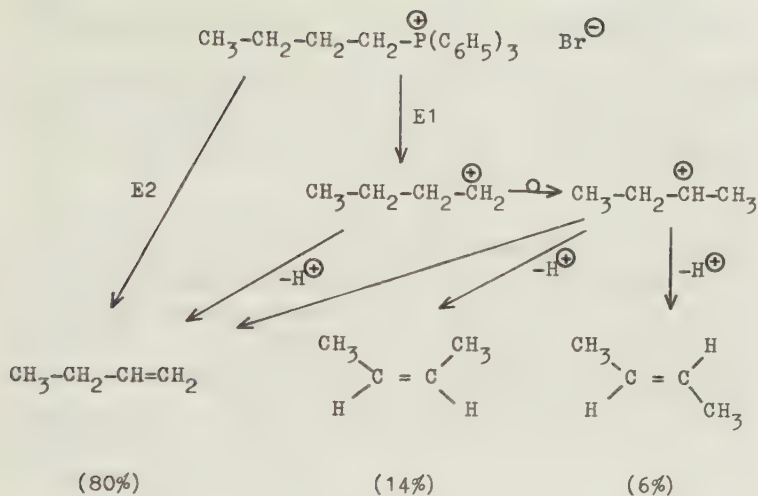
Anders verläuft die Pyrolyse des Isobutyl-triphenylphosphoniumbromids. Das Auftreten von tert. Butylbromid (49%) neben Isobutylbromid (51%) läßt erwarten, daß sich hier bei der Substitution intermediär ein Carboniumion ausbildet. Das bedeutet, daß die Reaktion teilweise nach einem S_N1 -Mechanismus abläuft.



Eine thermische Umlagerung von Isobutylbromid in tert. Butylbromid ist bekannt ⁴¹⁾, scheint aber hier wegen der schnellen Abkühlung der Pyrolyseprodukte nicht die Ursache für das Entstehen des tert. Butylbromids zu sein. (Die Reinheit des eingesetzten Isobutylsalzes wurde NMR-spektroskopisch geprüft; vergl. Kap.V.7. Es konnte ausgeschlossen werden, daß bei der Darstellung des Salzes aus Isobutylbromid und Triphenylphosphin über einen S_N1 -Mechanismus in Umkehrung obiger Gleichung eine teilweise Umlagerung zum tert. Butylsalz eintritt.)

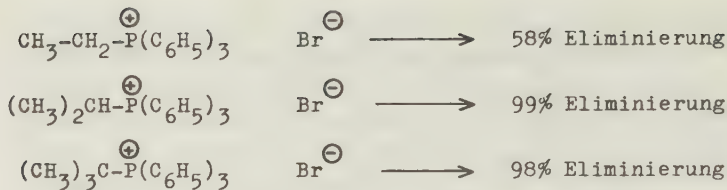
Das Auftreten des Olefinisomerengemisches bei der Pyrolyse des n-Butylsalzes ist auf eine teilweise E1-Eliminierung zurückzuführen.

41) A.Faworski, Liebigs Ann.Chem. 354, 325 (1907)

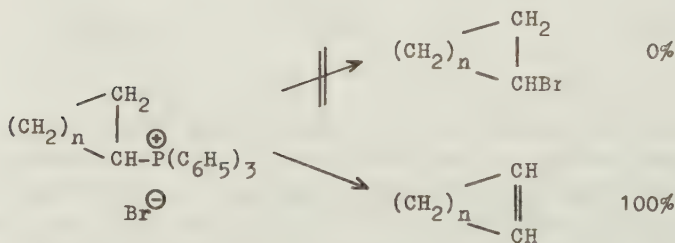


Eine nebenbei verlaufende $\text{S}_{\text{N}}1$ -Substitution kann ausgeschlossen werden, da das entstandene Butylbromid isomerenfrei ist. Obbei den anderen Eliminierungen zum geringen Teil ein E1 -Mechanismus beteiligt ist, läßt sich nicht prüfen, weil bei den auftretenden Olefinen keine Isomeriemöglichkeit besteht.

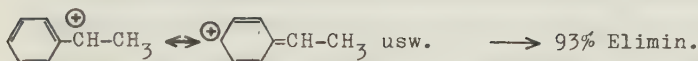
Ebenso wird bei der Pyrolyse von Phosphoniumsalzen das Postulat erfüllt, daß zunehmende α -Verzweigung sowohl die $\text{S}_{\text{N}}1$ -gegenüber der $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion als auch in besonderem Maße die E1 - gegenüber der $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion begünstigt (s. S. 30). Der Übergang vom Äthylsalz über das Isopropylsalz zum tert. Butylsalz zeigt dies deutlich:



Bei der Pyrolyse von Alkyl-triphenylphosphoniumsalzen mit sekundärem und tert. α -C-Atom überwiegt also bei weitem die Eliminierung. Durch Einbau des α -C-Atoms in ein Ringsystem unterbleibt die Substitution vollständig; man findet nur noch Eliminierung zum Cycloalken.



Man kann annehmen, daß hier eine E1-Eliminierung bzw. eine $\text{S}_{\text{N}}1$ -Substitution abläuft. Auch die geringfügig vermehrte Substitution bei der Pyrolyse des 1-Phenyl-äthyl-triphenylphosphoniumbromids, gegenüber der des Isopropyl-triphenylphosphoniumbromids läßt sich in dieses Reaktionsschema einordnen.



Das 1-Phenyl-äthylcarboniumion ist durch die Phenylgruppe etwas stabilisiert. Dadurch verschiebt sich das Verhältnis Substitution zu Eliminierung ein wenig zu Gunsten der Substitution.

Genauere Aussagen über den Substitutions- und Eliminierungsmechanismus lassen sich gewinnen, wenn man bei der Pyrolyse von Alkyl-triphenylphosphoniumsalzen das Halogenidanion ändert.

3.3.3 Die Ergebnisse aus Tabelle II

Auf Grund der in 3.3.1.2 zusammengefaßten Gegebenheiten und der Tatsache, daß die Salzschnmelze, in der sich die Pyrolyse des Phosphoniumsalzes vollzieht, ein aprotisches Lösungsmittel darstellt, lassen sich aus der thermischen Zersetzung von Phosphoniumsalzen mit einem wechselnden Halogenidanion folgende Erkenntnisse gewinnen:

Zunächst soll die Pyrolyse von Phosphoniumsalzen mit primärem α -C-Atom betrachtet werden. Das Chloridanion besitzt gleichermaßen gut ausgeprägten nukleophilen und basischen Charakter. Das Verhältnis von Substitution zu Eliminierung bei der Pyrolyse von Äthyl- bzw. Butyl-triphenylphosphoniumchlorid hängt von den vorher beschriebenen sterischen Effekten und vom Masseneffekt des Alkylrestes ab (s. S. 28, 29). Der Übergang vom Chlorid zum Bromid macht sich in einem stärkeren Absinken der Nukleophilie als der Basizität bemerkbar. Die Eliminierung wird

auf Kosten der Substitution begünstigt. So liefert die Pyrolyse vom Äthyl-triphenylphosphoniumchlorid 74% Substitution, das Bromid dagegen 42% Substitution. Ein ähnliches Ergebnis zeigt die Pyrolyse von Butyl-triphenylphosphoniumchlorid (42% Subst.) und Butyl-triphenylphosphoniumbromid (15% Subst.).

Beim Jodidanion sind im Vergleich zum Bromid sowohl die nukleophilen als auch die basischen Eigenschaften schwächer. Dabei sollten allerdings wegen der geringen Protonenaffinität des Jodids die nukleophilen Eigenschaften wieder in den Vordergrund treten. Man findet deshalb bei der Pyrolyse des Äthyl-triphenylphosphoniumjodids (75% Subst.) wieder eine Zunahme der Substitution gegenüber der Pyrolyse des Äthyl-triphenylphosphoniumbromids (42% Subst.).

Man kann aus diesen Ergebnissen zunächst folgende Schlüsse ziehen:

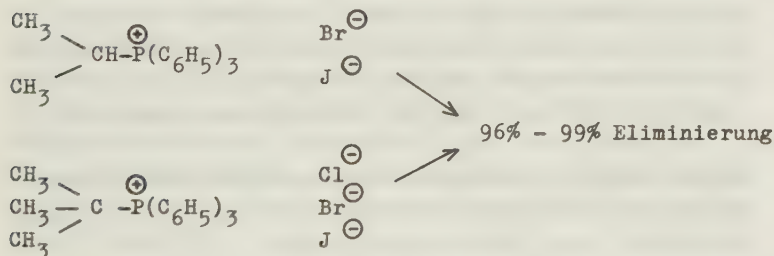
Eine reine $S_N1/E1$ -Reaktion kann wegen des verschiedenen Verhältnisses von Substitution zu Eliminierung bei Veränderung des Anions ausgeschlossen werden (s. S. 31, Zitat 39, 40). Zusammen mit dem Ergebnis der Pyrolyse von n-Propyl-triphenylphosphoniumbromid, wie auf S. 33 ausgeführt, folgt für die Pyrolyse von Phosphoniumsalzen mit primärem α -C-Atom im wesentlichen ein $S_N2/E2$ -Mechanismus.

Die Resultate der Pyrolyse des n-Butyl- und des Isobutyl-triphenylphosphoniumbromids (Tab. I Nr. 3 und 4) lassen aber einen geringen $S_N1/E1$ -Reaktionsverlauf annehmen (s. S. 34, 35).

Die Pyrolyse läuft demnach in einem Grenzgebiet zwischen S_N1/S_N2 und $E1/E2$ -Mechanismus ab. In solchen Fällen be-

wirkt unter Umständen eine Variation der angreifenden Base eine Änderung des Mechanismus. Dabei kann die Nukleophilie und Basizität beim Chlorid und Bromid genügend groß sein, um im überwiegenden Maße eine $S_N2/E2$ -Reaktion hervorzurufen. Beim Jodid dagegen könnte die geringe Basizität nicht mehr zu einem $E2$ -Mechanismus ausreichen und die verringerte Nukleophilie teilweise einen S_N1 -neben einem S_N2 -Reaktionsablauf begünstigen. Das würde ebenfalls das Ergebnis von Tab.II Nr.1 erklären.

Anders verläuft, wie Tab.II zeigt, die Pyrolyse von Phosphoniumsalzen mit sekundärem und tertiärem α -C-Atom und wechselndem Halogenidanion. Sowohl Phosphoniumbromide und -jodide mit sekundärem α -C-Atom als auch Phosphoniumchloride, -bromide und -jodide mit tert. α -C-Atom geben innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig vom Anion bei der Pyrolyse ein gleiches Verhältnis von Eliminierung zu Substitution.



Dieses Verhältnis ist deutlich verschieden von dem, das bei der thermischen Zersetzung von Phosphoniumsalzen mit primärem α -C-Atom auftritt. Das gleichbleibende Verhältnis von Substitution zu Eliminierung bei Veränderung des Anions zeigt, daß hier ein $E1/S_N1$ -Mechanismus vorliegt (vergl. S. 31).

Eine Ausnahme bilden allerdings Alkyl-triphenylphosphoniumchloride mit sekundärem α -C-Atom (1-Phenyl-äthyl-triphenylphosphoniumchlorid und Isopropyl-triphenylphosphoniumchlorid geben 22% bzw. 23% Substitution). Die starke Nukleophilie des Cl^- bewirkt, daß nebenbei eine bimolekulare Substitution zum Zuge kommt. Dadurch steigt das Verhältnis $\text{S}_{\text{N}}/\text{E}$ im Vergleich zu $\text{S}_{\text{N}}^1/\text{E}1$ etwas an.

Zusammenfassend ergibt sich:

Bei der Pyrolyse von Alkyl-triphenylphosphoniumhalogeniden $\text{R}-\text{P}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \text{X}^-$ hängt das Verhältnis von gebildetem Olefin zu Alkylhalogenid von der Art des Substituenten R und des Halogenidanions X ab. Der Einfluß des Substituenten R beruht auf sterischen Effekten und auf der Acidifizierung der β -H-Atome. Das Halogenidanion dagegen bestimmt durch seine nukleophilen und basischen Eigenschaften den Reaktionsablauf.

Die Pyrolyse von Alkyl-triphenylphosphoniumsalzen mit einem primären α -C-Atom läuft zum größten Teil nach einem $\text{S}_{\text{N}}^2/\text{E}2$ -Mechanismus ab. Durch den Übergang vom Chlorid über das Bromid zum Jodid wird offensichtlich in zunehmendem Maße auch eine $\text{S}_{\text{N}}^1/\text{E}1$ -Reaktion ermöglicht.

Ebenso ergibt eine zunehmende Verzweigung am β -C-Atom und in viel größerem Umfang am α -C-Atom einen steigenden Anteil an $\text{S}_{\text{N}}^1/\text{E}1$ -Reaktionsablauf.

Zersetzt man Alkyl-triphenylphosphoniumsalze mit einem sekundären oder tertiären α -C-Atom, so findet man einen $\text{S}_{\text{N}}^1/\text{E}1$ -Mechanismus. Dies äußert sich darin, daß unabhängig vom eingesetzten Anion ein gleiches Verhältnis von Substitution zu Eliminierung erscheint. Lediglich bei Alkyl-triphenylphosphoniumchloriden mit einem sekundären α -C-Atom erfolgt wegen der starken Nukleophilie des

Chlorids noch in geringem Maße eine S_N2 -Substitution. Charakteristisch für die Pyrolyse von Phosphoniumsalzen mit sekundärem und tertiärem α -C-Atom ist ein starkes Überwiegen der Eliminierung, wobei in bestimmten Fällen die Substitution ganz unterbleibt.

Auf diese Weise lassen sich bei der Pyrolyse von Phosphoniumsalzen durch Variation des Alkylrestes und des Halogenidanions Einblicke in den Reaktionsmechanismus gewinnen. Dies ist insofern von Bedeutung, weil hier eine kinetische Verfolgung des Problems, aus der ebenfalls der Reaktionsmechanismus ersichtlich wäre, wegen der hohen Temperatur und der vorher beschriebenen Schwierigkeiten der Ausschaltung von Sekundärreaktionen (s. S. 15, 16) nicht möglich ist.

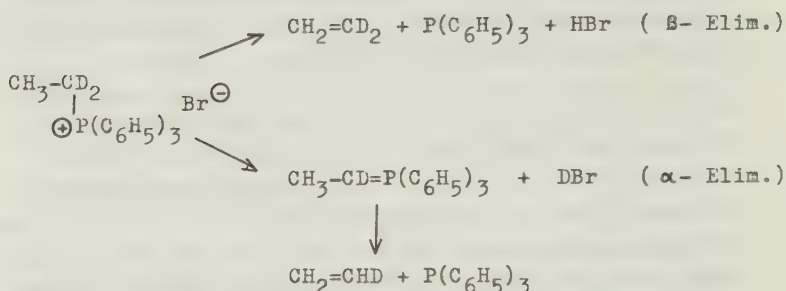
3.4 Der Reaktionsablauf der Eliminierung bei der Pyrolyse von Phosphoniumsalzen

Für das Entstehen des Olefins bei der Pyrolyse von Phosphoniumsalzen sind zwei Reaktionswege möglich. Neben der direkten β -Eliminierung könnte auch eine vorherige α -Eliminierung, wie sie bei der thermischen Zersetzung von Phosphoniumalkoxiden beobachtet wurde, auftreten. Mit einem Phosphoniumsalz, dessen α -Stellung volldeuteriert ist, läßt sich ermitteln, nach welchem Reaktionsweg das Olefin entsteht.

Zersetzt man α -bideuteriertes Äthyl-triphenylphosphoniumbromid ⁴²⁾, so erhält man bei der direkten β -Elimi-

42) nach einer Analogvorschrift hergestellt, M.Schlosser, Chem.Ber. 97, 3219 (1964)

nierung HBr, bei dem Umweg über eine α -Eliminierung DBr.



Der gebildete Bromwasserstoff wird mit Triäthylamin zum Triäthylaminhydrobromid gebunden, das massenspektroskopisch untersucht werden kann.

Im Massenspektrometer zerfällt das Triäthylaminhydrobromid unter dem Einfluß der Ionisierung in Umkehr seiner Bildungsgleichung in Triäthylamin und HBr. Damit ist der bei der Pyrolyse entstandene Bromwasserstoff direkt einer massenspektroskopischen Analyse zugänglich. Für HBr erscheinen die Masseneinheiten $m/e = 80$ und 82 als starke Signale neben zwei kleineren Signalen bei $m/e = 79$ und 81 , die den beiden Bromisotopen zuzuordnen sind. DBr dagegen tritt bei $m/e = 81$ und 83 auf und kann somit auch im Gemisch mit HBr leicht erkannt werden.

Die Volldeuterierung des eingesetzten Äthyl-triphenylphosphoniumbromids- $\alpha\text{-D}_2$ wurde NMR-spektroskopisch geprüft. Im nichtdeuterierten Äthyl-triphenylphosphoniumbromid erscheinen bei $6,21\tau$ die α -Protonen als Multiplett, bei $8,62\tau$ die β -Protonen als in Triplets aufge-

spaltenes Duplett ⁴³⁾. Im deuterierten Äthyl-triphenylphosphoniumbromid- α -D₂ ist das den α -Protonen zugeordnete Signal bei 6,21 τ vollkommen verschwunden; das in zwei Triplets aufgespaltene Duplett der β -H-Atome bei 8,62 τ erscheint an der gleichen Stelle, jedoch nur noch als Duplett.

Bei der Pyrolyse des Äthyl-triphenylphosphoniumbromids- α -D₂ entsteht, wie aus dem Massenspektrum in Abb.5 zu ersehen ist, nur HBr und kein DBr.

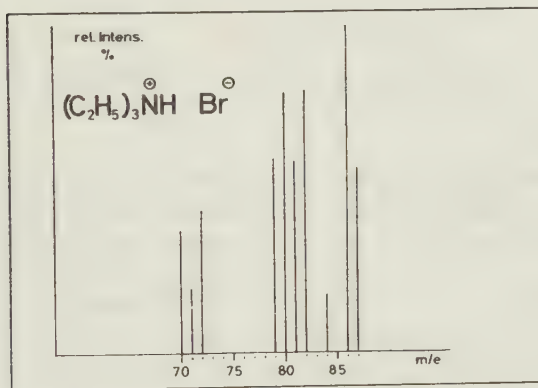
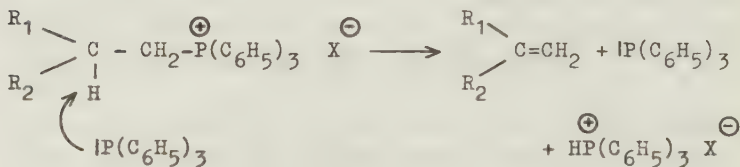


Abb.5 Ausschnitt aus dem Massenspektrum des Triäthylaminhydrobromids

43) C.E.Griffin und M.Gordon, J.organomet.Chem. 3, 414 (1965)

Die bei der Pyrolyse von Alkyl-triphenylphosphoniumsalzen auftretenden Olefine sind somit auf eine reine β -Eliminierung zurückzuführen.

Für das Entstehen des Olefins kommt neben der β -Eliminierung des Phosphoniumkations durch das Bromidanion auch noch ein anderer Reaktionsweg in Frage: Man kann eine Art Kettenreaktion annehmen, bei der das durch einen Primärschritt (Substitution oder Dissotiation) gebildete Triphenylphosphin als deprotonisierende Base wirkt.

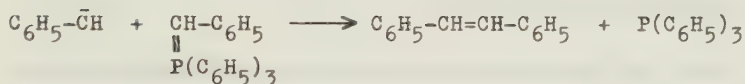
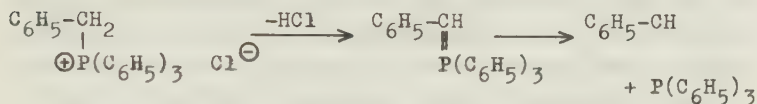


Die Beteiligung von Triphenylphosphin an dem Reaktionsablauf scheint insofern als wahrscheinlich, da die Basizität des Triphenylphosphins für solche β -Eliminierungen, wie schon öfter festgestellt ^{6) 44)}, genügend groß ist. Da das gebildete Triphenylphosphinhydrohalogenid unter dem Einfluß der hohen Temperatur in Triphenylphosphin und Halogenwasserstoff zerfällt, läßt sich eine Beteiligung

44) L.Mott, Dissertation Univ. Erlangen-Nürnberg 1966

von Triphenylphosphin nicht beweisen.

Eine teilweise α -Eliminierung tritt bei der Pyrolyse von Benzyl-triphenylphosphoniumchlorid auf. In geringer Menge entsteht Stilben (5%) neben Benzylchlorid (95%). Das Stilben muß dabei über ein intermediär vorkommendes Triphenylphosphinbenzylen gebildet werden.



Dieser Reaktionsablauf über einen Carbenmechanismus wurde von Trippett bei der thermischen Zersetzung von Benzyl-triphenylphosphoniummethoxid für das entstandene Stilben postuliert ⁶⁾.

Eine ähnliche Reaktion des Methyl-triphenylphosphoniumbromids, die zum Äthylen führen sollte und wie sie beim Tetramethylphosphoniumchlorid beschrieben ist ¹⁾, findet nicht statt. Auch bei den vorher beschriebenen Pyrolysen von Alkyl-triphenylphosphoniumhalogeniden mit β -H-Atomen wurde nie eine über eine α -Eliminierung verlaufende Dimerisierung zu einem Olefin beobachtet.

Daraus läßt sich folgern: Bei der Pyrolyse von Phosphoniumsalzen tritt nur eine reine β -Eliminierung auf. Sind β -H-Atome nicht vorhanden, so kann lediglich bei aciden

α -H-Atomen, wie sie das Benzyl-triphenylphosphoniumchlorid besitzt, in geringem Maße thermische Ylidbildung beobachtet werden.

3.5 Die Leistungsfähigkeit der zur Pyrolyse benutzten Versuchsanordnung

Um die primär gebildeten Zersetzungsprodukte zu bestimmen, ist es, wie anfangs erwähnt (s. S. 15, 16), notwendig, zwei Sekundärreaktionen zu verhindern. Es soll deshalb noch abschließend diskutiert werden, in wie weit die hier verwendete Pyrolysemethode den gestellten Anforderungen entspricht.

3.5.1 Die Verhinderung der Addition von Halogenwasserstoff

Halogenwasserstoff lagert sich an Olefine im allgemeinen so an, daß das Halogenidanion mit dem stabilsten intermediär gebildeten Carboniumion zusammentritt (Markownikoff-Regel). Das bedeutet: Aus der Reaktion von Halogenwasserstoff mit Propen entsteht Isopropylhalogenid und nicht n-Propylhalogenid ⁴⁵⁾.



45) M.S.Kharasch, M.C.Mc Nab und F.R.Mayo, J.Am.chem. Soc. 55, 2531 (1933); *ibid.* 56, 1425 (1934)

Bei der thermischen Zersetzung von n-Propyl-triphenylphosphoniumbromid würde sich eine Sekundärreaktion zwischen HBr und dem gebildeten Propen in einem Auftreten von Isopropylbromid zu erkennen geben. Da aber bei der Pyrolyse vom n-Propylsalz nur n-Propylbromid entsteht, kann die Sekundärreaktion - Anlagerung von HX an das Olefin - ausgeschlossen werden. Ebenso beweist das Fehlen von Bromcyclohexan bei der Pyrolyse des Cyclohexyl-triphenylphosphoniumbromids eindeutig, daß eine Sekundärreaktion (Bromwasserstoff würde mit dem entstandenen Cyclohexen zu Bromcyclohexan reagieren) bei der benützten Versuchsanordnung nicht stattfindet.

3.5.2 Das Unterbleiben der Pyrolyse von Alkylhalogeniden

Das Verhindern einer sekundären Pyrolyse von Alkylhalogeniden ²⁸⁾ (s. S. 15) bei der thermischen Zersetzung von Phosphoniumsalzen mit der verwendeten Versuchsanordnung läßt sich nicht so einfach beweisen.

Das Verhalten der Alkylhalogenide bei den Bedingungen der Pyrolyse der Phosphoniumsalze läßt sich aber mit folgendem Modellversuch zeigen: Man benützt dabei die auf S. 21 beschriebene Methode zur Einbringung von Vergleichssubstanzen. Auf den durch Eintauchen in flüssige Luft gekühlten Quarzlöffel werden 0,5-1 µl der Halogenverbindung gebracht. Anschließend verfährt man mit dem festgefrorenen Alkylhalogenid genau so wie mit dem Phosphoniumsalz bei der Pyrolyse.

Man kann annehmen, daß durch das schnelle Erhitzen der gefrorenen Substanz eine starke Überhitzung eintritt. Das bedeutet, daß wenigstens ein geringer Teil der Halogenverbindung auf die Temperatur gebracht wird, wie sie bei der thermischen Zersetzung der Phosphonium-

salze auftritt. Damit ist ein Teil des Alkylhalogenids den gleichen Bedingungen wie bei der Pyrolyse der Phosphoniumsalze unterworfen. Bei der folgenden gaschromatographischen Analyse des so behandelten Alkylhalogenids läßt sich am Auftreten oder Fehlen einer Olefinbildung feststellen, ob die Versuchsanordnung eine sekundäre Pyrolyse der Alkylhalogenide verhindert.

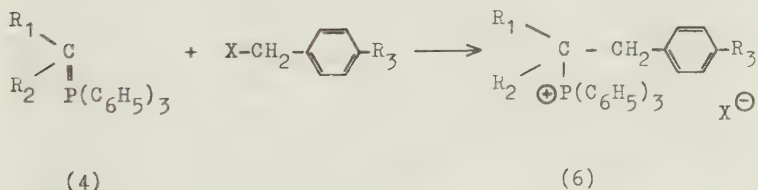
Alle Alkylhalogenide, die bei der Pyrolyse von Phosphoniumsalzen auftreten, wurden auf diese Weise behandelt. Es wurde jedoch in keinem Fall das Entstehen eines Olefins beobachtet. Daraus kann man schließen, daß bei der verwendeten Versuchsanordnung eine sekundäre Pyrolyse des primär entstandenen Alkylhalogenids nicht stattfindet.

Es lassen sich somit bei den durchgeführten Pyrolyseversuchen die primären Zersetzungsprodukte der Phosphoniumsalze erfassen.

III. Abbaureaktionen an 2-(1-Phenyl)-alkyltriphenylphosphoniumhalogeniden

1. Darstellung der 2-(1-Phenyl)-alkyltriphenylphosphoniumhalogenide

Benzylhalogenide reagieren mit Triphenylphosphinalkyle-
nen (4) zu quartären Phosphoniumsalzen (6) mit aciden
B-H-Atomen.



Diese Salze (6) können, wenn das Ausgangsyld schwach
basisch ist, isoliert werden. Bei Verwendung stärker
basischer Ylide zerfallen sie durch Einwirkung des Aus-
gangsylds unter Hofmannschem Abbau.

1.1 Reaktion des Ylids mit dem Halogenid zu einem iso- lierbaren Phosphoniumsalz

Werden relativ schwach basische Phosphinalkylene (4)
($R_1 = \text{Phenyl, Naphthyl}$; $R_2 = \text{H, CH}_3$) mit einem Benzylhalo-
genid in Benzol erhitzt, so bilden sich quartäre Phos-
phoniumsalze, die wegen ihrer Unlöslichkeit in Benzol
als weißer kristalliner Niederschlag ausfallen. Die Ent-
färbung der Ylidlösung zeigt das Ende der Reaktion an.

Tabelle III

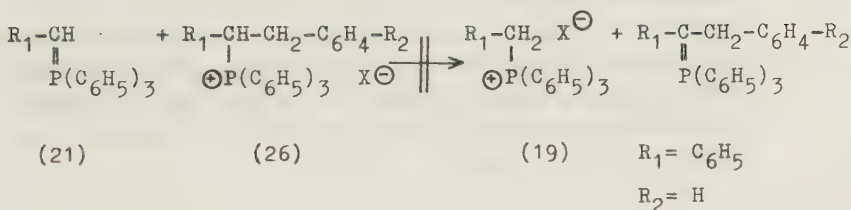
Umsetzung von Triphenylphosphinalkylenen $(C_6H_5)_3P=CR_1R_2$ mit 4-substituierten Benzylhalogeniden $R_3-C_6H_4-CH_2-X$ zu quartären Phosphoniumsalzen.

Nr.	R_1	R_2	R_3	X	Ylid- darst.	Reaktions- zeit (Std.)	Ausbeute
1	C_6H_5	H	H	Br	a	2-3	76%
2	C_6H_5	H	$O-CH_3$	Br	b	2	78,5%
3	C_6H_5	H	NO_2	Br	b	2	81%
4	C_6H_5	H	Cl	Cl	a	24	68%
5	$C_{10}H_7$	H	H	Br	a	2	71,5%
6	C_6H_5	CH_3	H	Br	a	2	86%

Yliddarstellung: a) in fl. Ammoniak mit Natriumamid
b) in Benzol mit Kaliumtertiärbutylat

Für eine Weiterreaktion des Phosphoniumsalzes (6) unter β -Eliminierung (s. S. 10, 11) ist, wie schon vorher erwähnt, die Basizität des eingesetzten Ylids (4) zu schwach.

Eine weitere Umsetzung eines Phosphoniumsalzes (26) mit dem Ausgangsyldid (21) unter α -Eliminierung (Umylidierung) findet ebenfalls nicht statt:



Das kann auf zwei Gründe zurückgeführt werden:

Die beiden Phosphoniumsalze (19) und (26) unterscheiden sich kaum in der Acidität des α -Protons. Dieses ist im Benzyl-triphenylphosphoniumsalz (19) wenig aktiviert. Der geringe -I Effekt des in (26) hinzukommenden Benzylrestes kann die geringe Acidität kaum verändern und so keine merkliche Verschiebung des Umylidierungsgleichgewichtes (s. S. 10) hervorrufen.

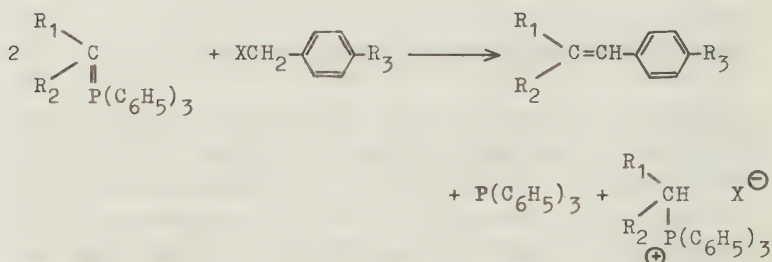
Durch die Verwendung von Benzol als Reaktionsmedium wird eine heterogene Reaktion erreicht, da das gebildete Salz sofort ausfällt. Dadurch stellt sich das Umylidierungsgleichgewicht wesentlich langsamer ein.

Beide Gründe haben zur Folge, daß die Reaktion von Triphenylphosphin-aryl-methylenen mit Benzylhalogeniden auf der Stufe der Salzbildung stehen bleibt und somit 1.2-Diaryl-äthyl-triphenylphosphoniumhalogenide in guten Ausbeuten leicht zugänglich sind.

1.2 Reaktion des Phosphinalkylens mit dem Benzylhalogenid unter gleichzeitigem Hofmann-Abbau

Verwendet man bei der Umsetzung mit Benzylhalogeniden statt Triphenylphosphin-aryl-methylenen stärker basische

Triphenylphosphinalkylene (Alkyl statt Aryl) so sind die primär auftretenden Phosphoniumsalze nicht faßbar. 2 Mole Phosphinylid und 1 Mol Halogenverbindung reagieren unter nachfolgendem Hofmann Abbau. Als Endprodukte entstehen Triphenylphosphin, ein Olefin und ein Mol Ausgangsphosphoniumsalz.

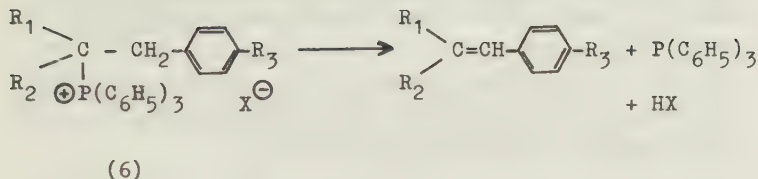


Diese Reaktion führt zwar intermediär zu 2-(1-Phenyl)-äthyl-triphenylphosphoniumsalzen stellt aber gleichzeitig eine Abbaureaktion der erwähnten Salze mit Yliden dar und wird deswegen in Kap.III.4 eingehend behandelt.

2. Thermische Zersetzung der 2-(1-Phenyl)-alkyltriphenylphosphoniumhalogenide

Nach Kap.II.3 ist zu erwarten, daß bei der Pyrolyse von quartären Phosphoniumsalzen, an deren α -Stellung zwei Substituenten sitzen und deren β -Stellung aktiviert ist, ausschließlich Olefine und Triphenylphosphin entstehen.

Aus den 1.2-Diaryl-äthyl-triphenylphosphoniumsalzen sollten demnach nur 1.2-Diaryl-äthylene und Triphenylphosphin gebildet werden.



Zersetzt man (6) im Hochvakuum bei 200-250°C so entstehen mit halogenhaltigen Verbindungen verunreinigte Olefine. Obwohl bei Stilbenen eine Addition von HX an die Doppelbindung erschwert ist, tritt unter dem Einfluß der erhöhten Temperatur eine nicht näher untersuchte Reaktion des Halogenwasserstoffs mit dem Olefin auf.

2.1 Zersetzung von Phosphoniumsalzen zu Olefinen

Um zu reinen Olefinen zu gelangen, mußte man demnach den Halogenwasserstoff durch Zugabe von Basen möglichst schnell entfernen. Eine direkte Zugabe von halogenwasserstoffbindenden Mitteln zum Salz während der Pyrolyse ist nicht möglich, weil aus ihnen Begleitstoffe gebildet werden (H_2O , OH^- , OR^-), die das Phosphoniumsalz in einer anderen Weise zersetzen. Als recht brauchbar hat es sich dagegen erwiesen, wenn man die Pyrolyseprodukte gleich nach ihrer Entstehung über erhitztes Calciumoxid leitet. Dieses Verfahren bietet zwei Vorteile:

Der Halogenwasserstoff wird durch Bildung von Calciumhalogenid entfernt und kann nicht mehr auf Olefin und Triphenylphosphin einwirken. Es unterbleibt eine sekundäre Bildung des Alkylhalogenids aus Olefin und HX und statt des Triphenylphosphinhydrohalogenids entsteht reines Triphenylphosphin.

Aus dem bei der Pyrolyse zum Teil entstandenen Alkylhalogenid spaltet Calciumoxid Halogenwasserstoff ab. Statt des Gemisches aus Alkylhalogenid und Olefin erhält man nur das Olefin. Das Alkylhalogenid wird dabei in das gleiche Olefin, wie es bei der Pyrolyse des Phosphoniumsalzes entsteht, umgewandelt.

Nach dieser Methode entstehen, wie Tab.IV zeigt, auch aus Phosphoniumsalzen mit primären und sekundären α -C-Atomen und nicht aktivierter β -Stellung ausschließlich Olefine.

Tabelle IV

Pyrolyse von Alkyl-triphenylphosphoniumsalzen $R-P^{\oplus}(C_6H_5)_3 Br^{\ominus}$ mit primärem bzw. sekundärem α -C-Atom.

R	Art der Pyrolyse ⁺⁾	Zusammensetzg. d. Pyrolyseprodukts ⁺⁺⁾	
		Alkylhalogenid	Olefin
$C_6H_5-CH-CH_3$	a	13%	87%
$C_6H_5-CH-CH_3$	b	66%	34%
$C_6H_5-CH-CH_3$	c	-	100%
$C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2$	c	-	100% ⁺⁺⁺⁾

- +) a) Zersetzung in der Pyrolyseapparatur (s. Kap.II.3)
 b) Zersetzung im Hochvakuum am rotierenden Kugelrohr
 c) Zersetzung nach der Calciumoxid-Methode

++) Das mitentstandene Triphenylphosphin ist nicht berücksichtigt.

+++) Das Phenyl-propen besteht aus 3 Isomeren:

46,5% 1-Phenyl-propen (2)

40,5% 1-Phenyl-propen (1)-trans

13% 1-Phenyl-propen (1)-cis

Die Isomerisierung ist dabei auf die Einwirkung des Calciumoxids bei der hohen Temperatur zurückzuführen 46).

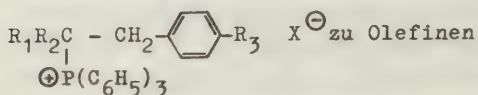
2.2 Zersetzung von 1.2-Diaryl-äthyl-triphenylphosphoniumsalzen zu Olefinen

Pyrolysiert man 1.2-Diaryl-äthyl-triphenylphosphoniumsalze und leitet, wie in 2.1 beschrieben, die Pyrolysegase über erhitztes Calciumoxid, so entstehen in guten Ausbeuten 1.2-Diaryl-äthylene in analysenreiner Form.

46) M. Agajewa, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37, 622; C. 1905 II, 1017

Tabelle V

Zersetzung der 1.2-Diaryl-äthyl-triphenylphosphoniumsalze



Nr.	Eingesetztes Salz				Olefin	Ausbeute an	
	R ₁	R ₂	R ₃	X		Olefin	P(C ₆ H ₅) ₃
1	C ₆ H ₅	H	H	Br	Stilben	64%	73%
2	C ₆ H ₅	H	Cl	Cl	4-Chlor-stilben	76%	88%
3	C ₆ H ₅	H	CH ₃ O	Br	4-Methoxi-stilben	34%	51%
4	Cl-C ₆ H ₄	H	CH ₃ O	Br	4-Chlor-4'-methoxi-stilben	46%	79%
5	Cl-C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	4.4'-Dichlor-stilben	77%	81%
6	1-C ₁₀ H ₇	H	H	Br	1-Naphthyl-2-phenyl-äthylen	73%	78%
7	C ₆ H ₅	CH ₃	H	Br	2.3-Diphenyl-propen	69,5% ⁺⁾	73%

+) Isomerengemisch: 2.3-Diphenyl-propen (1) 32,5%
 2.3-Diphenyl-propen (2) 67,5%

Die Olefine liegen ausschließlich in der trans-Form vor. Eine Aussage über den sterischen Verlauf der Reaktion ist allerdings nicht möglich, weil bei den hohen Temperaturen und dem vorhandenen Halogenwasserstoff entstandenes cis-Olefin isomerisiert wird. Die zwei Isomeren

des 2.3-Diphenyl-propens sind auf eine Konkurrenzreaktion zwischen Hofmann- und Saytzeffeliminierung zurückzuführen.

Sind in den Phosphoniumsalzen Substituenten vorhanden, die mit Triphenylphosphinhydrohalogenid reagieren ^{44) 47)}, so sinkt bei diesem Verfahren die Ausbeute an Olefin. Die Ursache dafür soll beim 4-Methoxi-stilben erläutert werden:

Kurzzeitig im Reaktionskolben auftretendes Triphenylphosphinhydrobromid wirkt auf einen Teil des 4-Methoxi-stilbens unter Ätherapaltung ein:



Ar = 4-Stilben

Das hieraus resultierende 4-Hydroxi-stilben wird vom Calciumoxid als Salz gebunden und tritt deshalb im Destillat nicht auf. Da sich das mitentstandene Methyltriphenylphosphoniumbromid bei den angewandten Temperaturen nur teilweise zersetzt, geht auch ein Teil des Triphenylphosphins verloren. Die gleiche Begründung gilt für die verminderte Ausbeute bei der Darstellung von 4-Chlor-4'-methoxi-stilben.

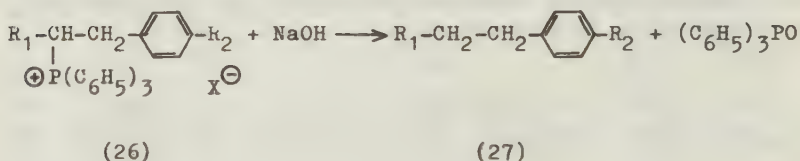
In allen anderen Fällen aber erweist sich dieses Verfahren als gute Methode um bei der thermischen Zersetzung von Phosphoniumsalzen Olefine frei von Halogenverbindungen zu erhalten.

47) H.J.Bestmann, L.Mott und J.Lienert, Liebigs Ann. Chem. im Druck

3. Zersetzung von 1.2-Diaryl-äthyl-triphenylphosphoniumsalzen mit Basen

3.1 Zersetzung mit Natronlauge

Beim Behandeln der bei der C-Alkylierung von Yliden mit Benzylhalogeniden erhaltenen 1.2-Diaryl-äthyl-triphenylphosphoniumsalze (26) mit Natronlauge entstehen 1.2-Diaryl-äthane (27).



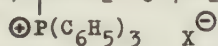
Nachdem das substituierte Benzylanion wesentlich stabiler als ein Phenylanion ist, muß die Spaltung der Salze (26) mit Natronlauge unter 1.2-Diaryl-äthanbildung verlaufen. (Vergl. S. 6)

Tabelle VI zeigt die dargestellten 1.2-Diaryl-äthane.

Tabelle VI

Zersetzung der 1.2-Diaryl-äthyl-triphenylphosphoniumsalze

$R_1-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-R_2$ mit Natronlauge



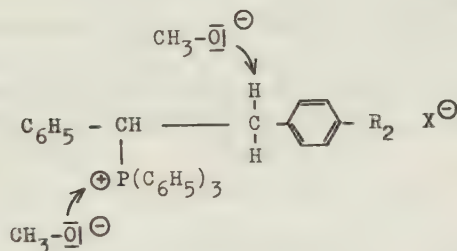
Nr.	Eingesetztes Salz			Isolierter Kohlen- wasserstoff	Ausbeute an KW $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$	
	R_1	R_2	X			
1	C_6H_5	H	Br	1.2-Diphenyl-äthan	72%	85%
2	C_6H_5	CH_3O	Br	2-Phenyl-1-(4-methoxy-phenyl)-äthan	76%	81%
3	C_6H_5	Cl	Cl	2-Phenyl-1-(4-chlor-phenyl)-äthan	69%	75%
4	4-Cl- C_6H_4	Cl	Cl	1.2-Bis-4-chlor-phenyl-äthan	67%	76%
5	4-Cl- C_6H_4	CH_3O	Br	1-(4-Chlor-phenyl)-2-(4-methoxy-phenyl)-äthan	80%	86%
6	1- C_{10}H_7	H	Br	1-Naphthyl(1)-2-phenyl-äthan	67%	75%

Nach dieser Methode sind somit auch substituierte 1.2-Diaryl-äthane in guten Ausbeuten zugänglich.

3.2 Zersetzung mit Natriummethylat

1.2-Diaryl-äthyl-triphenylphosphoniumsalze (26) haben aktivierte β -H-Atome. Nach Arbeiten von H.J. Bestmann, H. Häberlein und I. Pils²⁵⁾, wäre demnach zu erwarten, daß diese

Es gibt folglich bei den 1.2-Diaryl-äthyl-triphenylphosphoniumsalzen für den Angriff des Methylatanions zwei Konkurrenzreaktionen:

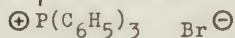


Der Angriff am Phosphoratom sollte 1.2-Diaryl-äthanbildung, der Angriff am β -H-Atom dagegen Hofmann-Abbau zur Folge haben.

Nach welchem der beiden Reaktionswege die Umsetzung der Phosphoniumsalze (26) mit Natriumalkoholat abläuft, hängt, wie Tab.VII zeigt, vom Substituenten R_2 ab.

Tabelle VII

Zersetzung der 1.2-Diaryl-äthyl-triphenylphosphoniumsalze
 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}_2$ mit Natriummethylat

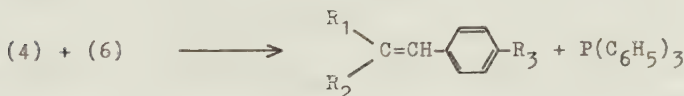
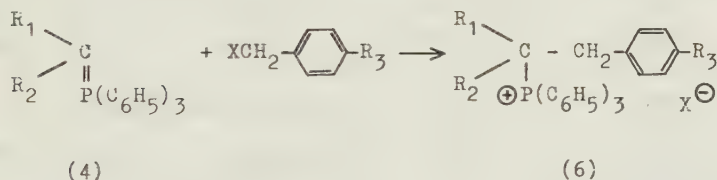


Nr.	R_2	Entstandener Kohlen- wasserstoff	Ausbeute an		
			KW	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$
1	H	1.2-Diphenyl-äthan	75%	--	81%
2	CH_3O	2-Phenyl-1-(4-meth- oxi-phenyl)-äthan	74%	--	80%
3	NO_2	4-Nitrostilben	80%	82%	--

Die Acidität der β -H-Atome der Phosphoniumsalze (26) wird von dem induktiven und mesomeren Effekt des Substituenten R_2 bestimmt. Dabei wird für $\text{R}_2 = \text{NO}_2$ die β -CH-Bindung so stark gelockert, daß in diesem Fall der Hofmann-Abbau die energetisch günstigste Reaktion darstellt. Für $\text{R}_2 = \text{H}$ und $\text{R}_2 = \text{CH}_3\text{O}$ dagegen sind die β -H-Atome nicht so acid. Hier führt die Reaktion des Phosphoniumsalzes (26) mit Natriumalkoholat zum 1.2-Diaryl-äthan und zu Triphenylphosphinoxid. Die Ausbeuten der so erhaltenen 1.2-Diaryläthane stimmen mit denen bei der Spaltung der Phosphoniumsalze mit Natronlauge ungefähr überein.

4. Abbau von 2-(1-Phenyl)-alkyl-triphenylphosphonium-salzen mit Yliden

2-(1-Phenyl)-alkyl-triphenylphosphoniumsalze (6) bei denen das β -C-Atom gegenüber dem α -C-Atom einen erheblichen Elektronenmangel aufweist, werden von Triphenylphosphinalkylenen unter Hofmann-Abbau angegriffen. Aus zwei Mol Phosphinalkylen und einem Mol Benzylhalogenid entsteht in einer Reaktionsfolge ein phenylsubstituiertes Olefin.



Die auf diese Weise erhaltenen phenylsubstituierten Olefine sind in Tabelle VIII zusammengefaßt.

Tabelle VIII

Umsetzung von Triphenylphosphinalkylenen $R_1R_2C=P(C_6H_5)_3$ mit Halogenverbindungen R_3-CH_2Br zu phenylsubstituierten Olefinen.

Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	Olefin	Ausbeute an Olefin $P(C_6H_5)_3$	
1	C ₆ H ₅	H	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	4-Nitro-stilben	73% a)	76%
2	C ₆ H ₅	H	(C ₆ H ₅) ₂ C=CH	1.1.4-Triphenyl -butadien	71% a)	80%
3	CH ₃	H	C ₆ H ₅	1-Phenyl-propen	72% b)	77%
4	cycl. C ₆ H ₁₁	H	C ₆ H ₅	1-Cyclohexyl-2- phenyl-äthylen	72,5% b)	73%
5	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	1-Phenyl-2-me- thyl-propen	73% b)	89%
6	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	2.3-Diphenyl- propen	64% c)	70%

a) Darstellung in siedendem Toluol

b) Darstellung in Benzol

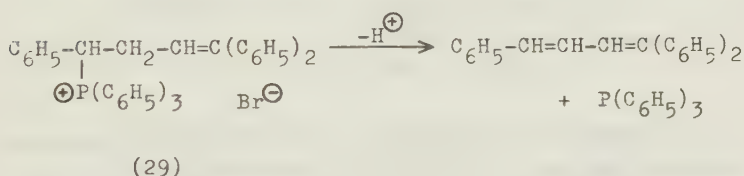
c) Darstellung durch Erhitzen auf 160°C im Vakuum nach der C-Alkylierung in Benzol

Allgemein gilt für diese Umsetzung:

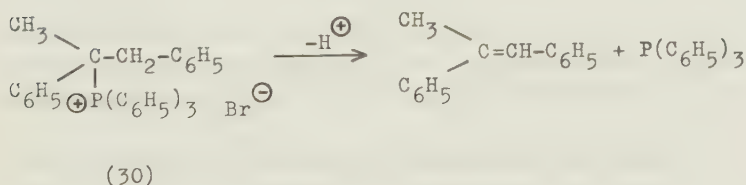
Je stärker elektronenziehend der Substituent am β-C-Atom von (6) ist, um so weniger elektronendrückend kann die Gruppierung am α-C-Atom sein. Umgekehrt müssen am α-C-

Atom stark elektronendrückende Substituenten sitzen, wenn die β -C-H Bindung weniger aktiviert ist. Das sei im folgenden erläutert:

In dem aus Triphenylphosphinbenzyliden und Diphenylallylbromid entstehenden Phosphoniumsalz (29) sind die β -H-Atome stark aktiviert. (29) wird deshalb schon von dem relativ schwach basischen Benzylid zum 1.1.4-Triphenylbutadien abgebaut. (Tab.VIII Nr.2)

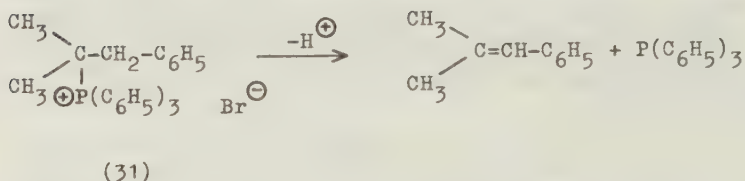


Das Reaktionsprodukt (30) aus Benzylbromid und Triphenylphosphin-1-phenyl-äthylen besitzt gegenüber (29) am α -C-Atom keine wesentliche Veränderung, hat aber weniger acide β -H-Atome. Hier führt erst starke Temperaturerhöhung auf 160°C zu einer Reaktion mit dem schwach basischen Triphenylphosphin-1-phenyl-äthylen. (Tab.VIII Nr.6)



Wesentlich leichter läuft die Reaktion wieder ab, wenn in (30) statt der Phenylgruppe am α -C-Atom eine weitere CH_3 -

Gruppe eingeführt wird. Der starke +I-Effekt, der in (31) auf das α -C-Atom wirkt, hat, obwohl das β -C-Atom gegenüber (30) nicht verändert ist, einen raschen Hofmannschen Abbau zur Folge. (Tab.VIII Nr.5)



Hinzu kommt, daß das hier zum Abbau verwendete Triphenylphosphin-isopropylen durch die beiden Alkylgruppen am α -C-Atom stark basisch ist. Ähnlich verlaufen die Umsetzungen von Benzylbromid mit Triphenylphosphin-äthylen (Tab.VIII Nr.3) und mit Triphenylphosphin-cyclohexylmethylen (Tab.VIII Nr.4).

Die nach dieser Reaktion entstandenen Olefine erweisen sich in den meisten Fällen sterisch als nicht ganz einheitlich. Tabelle IX gibt die entstandenen Isomerengemische der in Tabelle VIII aufgeführten Olefine wieder.

Tabelle IX

Entstandene Isomerengemische der in Tab.VIII aufgeführten Olefine.

Nr. in Tab.VIII	Olefin	Entstandenes Isomerengemisch	
3	1-Phenyl-propen	1-Phenyl-propen(1) cis	15%
		1-Phenyl-propen(1) trans	85%
		1-Phenyl-propen(2)	-
4	1-Cyclohexyl-2-phenyl-äthylen	1-Cyclohexyl-2-phenyl-äthylen cis	5%
		1-Cyclohexyl-2-phenyl-äthylen trans	95%
5	1-Phenyl-2-methyl-propen	1-Phenyl-2-methyl-propen(1)	97,5%
		1-Phenyl-2-methyl-propen(2)	2,5%
6	2.3-Diphenyl-propen	2.3-Diphenyl-propen(1)	19%
		2.3-Diphenyl-propen(2) trans	64%
		2.3-Diphenyl-propen(2) cis	17%

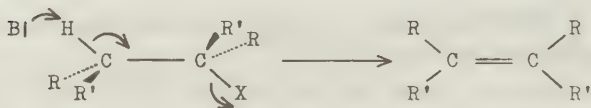
Die Zusammensetzung des Isomerengemisches wurde gaschromatographisch durch Vergleich mit authentischen oder auf bekannte Weise dargestellten Substanzen bestimmt.

Eine Erklärung für das unterschiedliche Auftreten der Isomeren soll im nächsten Abschnitt gegeben werden.

5. Auftreten von Isomeren beim Hofmann-Abbau von Phosphoniumsalzen und von Phosphinalkylenen

5.1 Auftreten von cis-trans Isomerie

E-2 Eliminierungen sind, wie sich allgemein zeigte, in hohem Maße stereospezifisch. Zu ihrem Ablauf ist es notwendig, daß die beiden austretenden Gruppen transständig sind. Die Stereospezifität kommt wahrscheinlich durch rückwärtigen Angriff des durch Abspaltung eines Protons vom β -C-Atom freiwerdenden Elektronenpaares auf das α -C-Atom unter Verdrängung der austretenden Gruppe zustande.



Es wird in den meisten Fällen angenommen, daß es sich bei der β -Eliminierung um einen Synchronprozess handelt. 49) 50) 51) Die Möglichkeit, daß sich primär ein Carbanion bildet, läßt sich allerdings nicht ohne weiteres ausschließen und wurde für einige β -Eliminierungen sogar als wahrscheinlich angesehen 52).

Da der Hofmannsche Abbau von Phosphoniumsalzen neben der direkten β -Eliminierung auch über eine α -Eliminierung geht, müssen die sterischen Verhältnisse sowohl an Phos-

49) P.S.Skell und C.R.Hauser, J.Am.chem.Soc. 67, 1661, (1945)

50) D.G.Hill et al., J.Am.chem.Soc. 76, 5129, (1954)

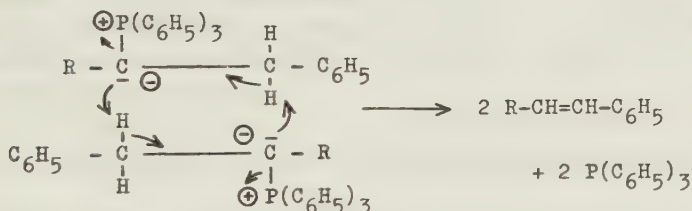
51) E.M.Hodnett und J.Flynn, J.Am.chem.Soc. 79, 2300, (1957)

52) W.H.Saunders und S.Asperger, J.Am.chem.Soc. 79, 1612, (1957)

phoniumsalzen als auch an den entsprechenden Phosphin-alkylenen betrachtet werden.

5.1.1 Hofmann-Abbau von Triphenylphosphinalkylenen

Triphenylphosphin-2-(1-phenyl)-alkylen^e zerfallen durch gegenseitige β -Eliminierung in die Olefine ²⁵⁾.



Die sterischen Effekte kann man sehr leicht erklären, wenn man die Reaktionsgleichung in die Schreibweise der Newmanformeln überträgt. Die Grundbedingung der β -Eliminierung, daß die beiden austretenden Gruppen transständig sein sollen, kann nur annähernd erfüllt werden, da aus dem Ylid, das als eliminierendes Agens wirkt, zugleich eine Gruppe, der Triphenylphosphinrest, eliminiert wird.

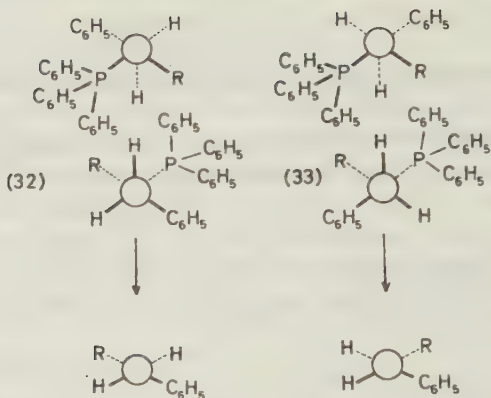


Abb.6 Reaktionsablauf des Hofmann-Abbaus bei Triphenylphosphinalkylenen

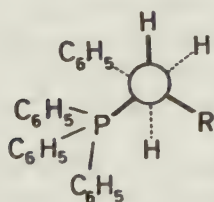
Beide Formeln (32) und (33) liefern diese Grundbedingung. (32) gibt ein trans-Olefin, aus (33) entsteht ein cis-Olefin. Die beiden Übergangszustände (32) und (33) unterscheiden sich nicht in ihrer Gruppengruppenhäufung. (33) dürfte sogar gegenüber (32) wegen der maximalen Entfernung des Triphenylphosphinrestes und des Phenyls am β -C-Atom energetisch günstiger sein. Betrachtet man dagegen den Reaktionsablauf, so ergeben sich zwischen (32) und (33) bedeutende Unterschiede:

Triphenylphosphin ist eine sperrige Gruppe; die drei Phenylgruppen sind nach den Ecken eines Tetraeders gerichtet, sie ragen also aus der Ebene der anderen Phenylkerne heraus. Es kommt, wenn die Ylide bei (33) sich

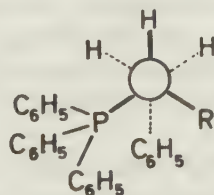
nähern, zu einer Behinderung des Phenylrestes, der am β -C-Atom sitzt, mit einem Phenylrest des Triphenylphosphins. Bei (32) liegt an der Stelle des Phenyls ein H-Atom, womit die Behinderung wegfällt. Die Phenylgruppe am β -C-Atom liegt in einer Ebene mit der $C_\alpha - C_\beta$ Bindung. Eine Wechselwirkung mit dem Rest R des angreifenden Moleküls kann deshalb auch bei (32) nicht auftreten. Eine Vermischung eines Ylids (32) mit einem Ylid der Konformation (33) führt genau zur gleichen ungünstigen Reaktionsstellung wie sie in (33) gezeigt wurde. Es ist somit der Reaktionsablauf, wie er sterisch in (32) wiedergegeben wird und zur trans Form führt, am wahrscheinlichsten.

5.1.2 Hofmann-Abbau an Alkyl-triphenylphosphoniumsalzen

Für 2-(1-Phenyl)-äthyl-triphenylphosphoniumsalze gibt es bei der β -Eliminierung zwei Übergangszustände, die beide die Forderung erfüllen, daß die beiden austretenden Gruppen transständig sind.



(34)



(35)

Abb.7 Übergangszustände beim Hofmann-Abbau von 2-(1-Phenyl)-alkyl-triphenylphosphoniumsalzen

Aus dem Übergangszustand (34) resultiert ein trans Olefin, der Übergangszustand (35) führt zum cis Olefin.

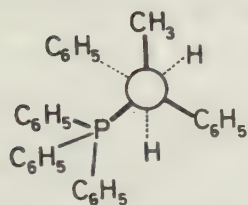
Es kann am Dreiding-Modell gezeigt werden, daß sich die Phenylgruppe am β -C-Atom, um möglichst weit von der Triphenylphosphingruppierung entfernt zu sein, parallel zur Bindungsachse von α - und β -C-Atom einstellt. Dann treten allerdings bei (35) der Rest R am α -C-Atom und der Phenylrest des β -C-Atoms in Wechselwirkung. Die Störung der beiden Substituenten wächst mit der Größe der Gruppe R. Bei (34) kann eine solche Wechselwirkung nicht stattfinden, da R und C_6H_5 sich annähernd in trans Stellung befinden. Die Entfernung des Phenylrestes am β -C-Atom von Triphenylphosphin ist in (34) und in (35) gleich weit. Damit ist der Übergangszustand (34) sterisch günstiger als (35).

Da (34) außerdem eine geringere Gruppenthäufung als (35) besitzt, stellt (34) auch den energetisch günstigeren Übergangszustand dar. Es ist bekannt, daß dieser Unterschied so groß sein kann, daß Verbindungen mit geringerer Gruppenthäufung bis zu 100mal schneller reagieren als Verbindungen mit größerer Gruppenthäufung. (Durch Verwendung von threo- bzw. erythro-Verbindungen konnten diese Übergangszustände zugeordnet und so die Reaktionsgeschwindigkeit kinetisch verfolgt werden ⁵³⁾.)

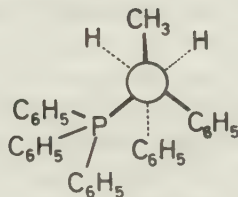
Es läßt sich somit erklären, warum bei der Darstellung von 1-Cyclohexyl-2-phenyl-äthylen ($R = \text{cycl. } C_6H_{11}$) weniger cis Verbindung entsteht, als beim 1-Phenyl-propen ($R = CH_3$), die Reaktion aber in beiden Fällen zu einem starken Überwiegen der trans Verbindung führt.

53) P.Pfeiffer, Z.phys.Chem. 48, 40 (1904)

Wird das Proton am α -C-Atom in (34) und (35) durch eine CH_3 -Gruppe ersetzt, so gelangt man zu (36) und (37).



(36)

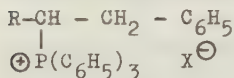


(37)

Abb.8 Übergangszustände beim Hofmann-Abbau von 2.3-Diphenyl-propyl-2-triphenylphosphoniumbromid

Hier tritt der Phenylrest am β -C-Atom bei (36) mit der CH_3 -Gruppe des α -C-Atoms, bei (37) dagegen mit der Phenylgruppe am α -C-Atom in Wechselwirkung. (34) besitzt statt der CH_3 -Gruppe am α -C-Atom ein H-Atom; Eine sterische Beeinflussung, wie sie in (36) vorhanden ist, findet damit nicht statt. Es ist leicht einzusehen, daß (36) gegenüber (37) nicht mehr so begünstigt ist, wie (34) gegenüber (35). Hinzu kommt, daß auch der Unterschied in der Gruppenhäufung, die wesentlich zum Auftreten der trans-Verbindungen beiträgt, zwischen (36) und (37) nicht mehr so groß ist, wie zwischen (34) und (35). Tatsächlich wird bei der Abbaureaktion zum 2.3-Diphenylpropen ein Ansteigen an cis-Anteil im Isomerengemisch beobachtet.

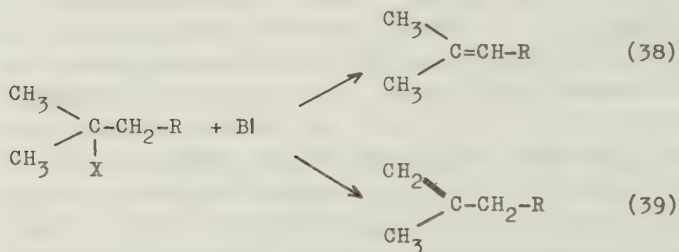
Zusammenfassend ergibt sich für den Hofmannschen Abbau von 2-(1-Phenyl)-alkyl-triphenylphosphoniumsalzen



Als Hauptprodukt entsteht sowohl bei der direkten β -Eliminierung als auch über den Umweg der α -Eliminierung hauptsächlich das trans Olefin. Es ist zu erwarten, daß mit Zunahme der Größe des Substituenten R am α -C-Atom der Anteil an cis Olefin abnimmt. Substitution des H-Atoms am α -C-Atom durch eine CH_3 Gruppe bewirkt eine Zunahme an cis Verbindung:

5.2 Auftreten von Hofmann und Saytzeff-Eliminierung

Können bei einer β -Eliminierung zwei verschiedene Olefine auftreten, so wird das Alken mit den meisten Methylgruppen Saytzeff Produkt (38) und das mit den wenigsten Methylgruppen Hofmann Produkt (39) genannt.



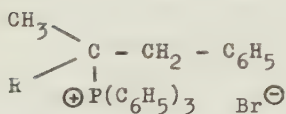
Dabei sind im wesentlichen sterische Effekte für die Richtung des Reaktionsablaufs maßgebend. Nach einer empirischen Regel nimmt der Anteil an Hofmann Produkt

mit wachsender Größe der abzuspaltenden Gruppe und der angreifenden Base zu. 54) 55) Außerdem spielt die Acidität der Protonen eine wichtige Rolle.

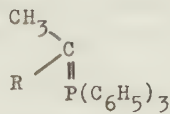
Auf die Umsetzung von 2-(1-Phenyl)-alkyl-triphenylphosphoniumsalzen mit Yliden angewandt, bedeutet dies folgendes:

Einerseits ist zu erwarten, daß mit dem sperrigen Triphenylphosphinrest als abzuspaltende Gruppe und dem großen Triphenylphosphinalkylen als Base ein besonders günstiger Fall für das Entstehen des Hofmann Produkts vorliegt. Andererseits bedingt die aktivierte β -Stellung in dem Phosphoniumsalz (40) stark acide β -H-Atome, die zu einer Eliminierung nach Saytzeff führen sollte.

Es zeigte sich, daß bei der Einwirkung von Yliden auf 1-Methyl-1-benzyl-alkyl-triphenylphosphoniumsalze (40) die Zusammensetzung des entstandenen Olefins im wesentlichen von den Substituenten R am α -C-Atom des Salzes (40) und des zum Abbau benutzten Ylids (41) bestimmt wird.



(40)



(41)

54) H.C.Brown und O.H.Wheeler, J.Am.chem.Soc. 78. 2199, (1956)

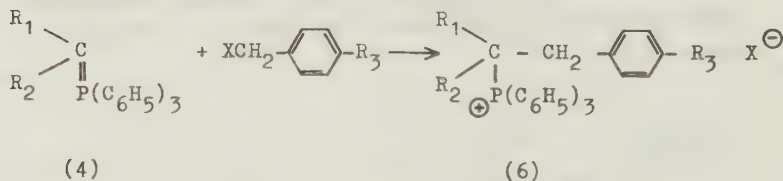
55) H.C.Brown, I.Moritani und M.Nakagawa, J.Am.chem.Soc. 78, 2190, (1956)

Je größer der Rest R um, so sperriger wird die angreifende Base (41) und um so leichter kann der Angriff der Base auf die stark acide Methylengruppe in (40) durch dessen Alkylrest R gestört werden. Das bedeutet: Mit wachsender Größe von R nimmt der Anteil an Hofmann Produkt zu.

Somit erklärt sich, daß für R = H ausschließlich das Saytzeff Produkt, für R = CH₃ 97,5% Saytzeff Produkt und für R = C₆H₅ nur noch 81% Saytzeff Olefin entstehen.

6. Die präparative Anwendung der Abbaureaktionen an 2-(1-Phenyl)-alkyl-triphenylphosphoniumsalzen

Ausgehend von Triphenylphosphinalkylenen (4) und Benzylhalogeniden gelangt man durch C-Alkylierung zu 2-(1-Phenyl)-alkyl-triphenylphosphoniumsalzen (6).

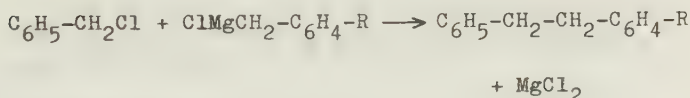


Diese Salze sind in guten Ausbeuten leicht zugänglich. Aus ihnen können durch einstufige Abbaureaktionen sowohl 1.2-Diaryl-äthane als auch phenylsubstituierte Olefine gewonnen werden. Diese neuen Verfahren seien abschließend mit den bisher bekannten Methoden zur Darstellung von 1.2-Diaryl-äthanen und phenylsubstituierten Olefinen verglichen.

6.1 Die Herstellung von 1.2-Diaryl-äthanen

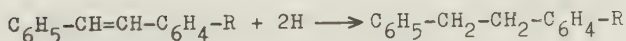
6.1.1 Gebräuchliche Verfahren zur Darstellung von 1.2-Diaryl-äthanen

6.1.1.1 Diaryl-äthane können nach einer Grignard Reaktion dargestellt werden. 56) 57)



Für R = Halogen versagt jedoch diese Reaktion.

6.1.1.2 Eine allgemeine Methode, nach der auch Halogen-diaryl-äthane zugänglich sind, beruht auf der Reduktion der entsprechenden Stilben-derivate. 58) 59)



6.1.1.3 In speziellen Fällen führt auch eine Friedel-Crafts-Alkylierung zu disubstituierten 1.2-Diaryl-äthanen 60).

56) J.I.Michailenko und N.P.Protassowa, C. 35 III, 1014 (1923); J.d.russ.Physikal.chem.Ges. 53, 347 (1921)

57) E.Späth, Mh.Chem. 34, 1965 (1913)

58) J.Wislicenus und H.Goldenberg, Ber.dtsch.chem.Ges. 7, 286 (1874)

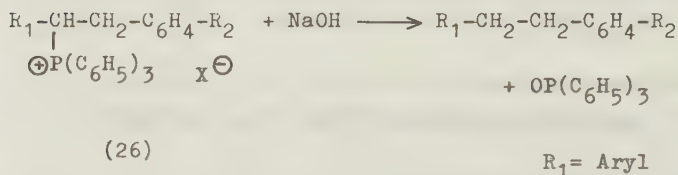
59) F.Bergmann, J.Weizman und D.Schapiro, J.Org.Chem. 9, 408 (1944)

60) R.Kade, J.prakt.Chem. (2) 19, 461 (1879)



6.1.2 Das neue Verfahren

1.2-Diaryl-äthyl-triphenylphosphoniumsalze (26) werden von Natronlauge zu 1.2-Diaryl-äthanen und Triphenylphosphinoxid gespalten.



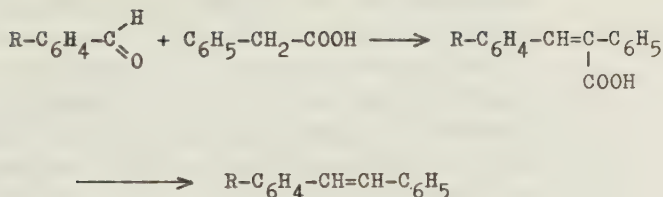
Nach dieser einfachen und allgemein anwendbaren Synthese können auch spezifisch substituierte 1.2-Diaryl-äthane in guten Ausbeuten gewonnen werden. An Stelle der Spaltung der Salze (26) mit NaOH führt auch deren Elektrolyse zu 1.2-Diaryl-äthanen ⁶¹⁾.

6.2 Die Herstellung von phenylsubstituierten Olefinen

6.2.1 Gebräuchliche Verfahren zur Darstellung von phenylsubstituierten Olefinen

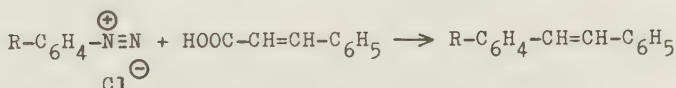
6.2.1.1 Ein substituerter Benzaldehyd bildet mit Phenyl-essigsäure unter Decarboxylierung ein Stilben ⁶¹⁾.

61) R.v.Walther und A.Wetzlich, J.pr.Chem. (2), 61, 169



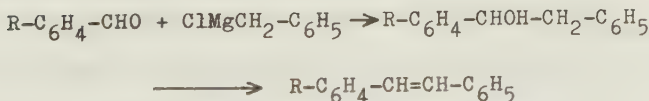
Die Anwendbarkeit dieser Perkin-Reaktion ist durch die teilweise schwer herstellbaren Ausgangsprodukte beschränkt.

6.2.1.2 Diazotierte Amine kuppeln mit Zimtsäure oder Styrol. 59) 62) 63)



Als Reaktionsprodukte der sog. Meerwein-Reaktion erhält man substituierte Stilbene.

6.2.1.3 Eine häufig angewandte Methode, um C=C Doppelbindungen zu knüpfen, ist die Reaktion nach Grignard. Aus dem primär entstehenden substituierten Alkohol wird mit einer Säure Wasser abgespalten.

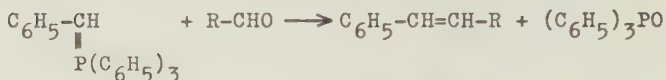


62) H. Meerwein, E. Büchner und K. v. Emster, J. pr. Chem. (2), 152, 237 (1939)

63) W. H. Brunner und J. Kustatscher, Monatsh. f. Chem. 82, 100 (1951)

Diese Reaktion kann allgemein auf phenylsubstituierte Alkene (1-Cyclohexyl-2-phenyl-äthylen ⁶⁴⁾, 1-Phenyl-2-methyl-propen ⁶⁵⁾) ausgedehnt werden. Ein großer Nachteil ist die oft schwer verlaufende Wasserabspaltung, die nur durch längeres Erhitzen mit konzentrierten Säuren bewirkt werden kann. Dadurch tritt häufig eine Isomerisierung des gebildeten Olefins auf.

- 6.2.1.4 Auf phosphororganischer Basis ist die Wittig Reaktion ^{10) 11)} eine allgemeine Methode, phenylsubstituierte Alkene aufzubauen. ^{66) 67)}



In bestimmten Fällen, z.B. wenn die Aldehyde schwierig herzustellen sind oder Ketone verwendet werden müssen, hat sie gegenüber den vorstehenden Reaktionen keine wesentlichen Vorteile.

6.2.2 Das neue Verfahren

Thermische Zersetzung der 1.2-Diaryl-äthyl-triphenylphosphoniumsalze (6) nach der Calciumoxid-Methode gibt sub-

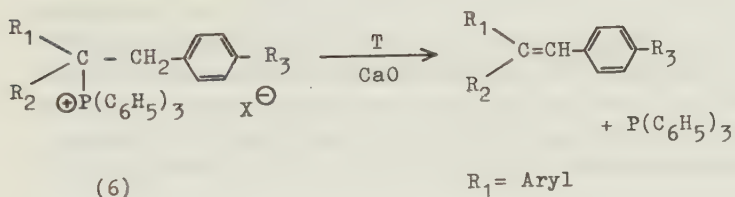
64) D.V.Danilowa und A.I.Bolschukhin, Z.obsc.Chim. 12, 73 (1942); C.A. 37, 1992 (1943)

65) J.B.Conant und A.H.Blatt, J.Am.chem.Soc. 50, 551 (1928)

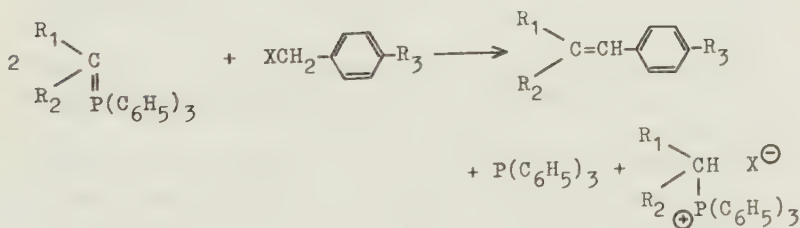
66) M.Schlosser, G.Müller und F.Christmann, Angew.Chem. 78, 677, (1966)

67) A.Maercker, "The Wittig Reaction" in Organic Reactions Vol.14, (Wiley and Sons Inc New York 1965)

stituierte Stilbene in analysenreiner Form.



In speziellen Fällen sind diese Phosphoniumsalze (6) bei der Herstellung nicht faßbar. 2 Mol Phosphinalkylen und 1 Mol Halogenverbindung geben dann in einer Reaktionsstufe ein phenylsubstituiertes Olefin.



Die zu diesem Verfahren benötigten substituierten Benzylbromide sind durch Bromierung von Toluolderivaten leicht zugänglich. Ein weiterer Vorzug dieses Verfahrens besteht darin, daß das Triphenylphosphin am Ende der Reaktion wieder unverändert anfällt und erneut verwendet werden kann.

An dieser Stelle möchte ich allen meinen Dank abstat-
ten, die mich bei der Ausführung dieser Arbeit unterstützten.
Es sind dies: Frau Nuding, Fräulein Schmidt und Herr
Günthner, die die NMR-, IR- und Massenspektren aufnahmen,
sowie Frau Brotanek und Herr Zankel, die die C,H-Analy-
sen ausführten.

Mein Dank gilt ferner Herrn Entian und Herrn Zinn, die
mir bei der Entwicklung der Pyrolyseapparatur behilflich
waren.

Experimenteller Teil

IV. Allgemeine Arbeitsmethodik für Phosphinalkylene

1. Die Darstellung von Alkyl-triphenylphosphoniumsalzen

Alkyl-triphenylphosphoniumsalze entstehen durch Umsetzung von Alkylhalogeniden mit Triphenylphosphin.

Die Darstellungsmethode richtet sich dabei nach der eingesetzten Halogenverbindung. Die Reaktion kann in Gegenwart eines Lösungsmittels ^{12) 68) 69) 70) 71)} (Erhitzen in Benzol, Toluol oder Dimethylformamid) oder ohne Lösungsmittel ^{12) 72)} erfolgen.

Daneben hat auch die Umsetzung von Alkoholen mit Triphenylphosphinhydrohalogeniden Bedeutung erlangt ⁷³⁾.

Zur Reinigung können die Phosphoniumsalze aus Wasser, Alkohol oder Acetonitril umkristallisiert werden. Da dies häufig mit großen Verlusten verbunden ist, reinigt man zweckmäßig durch Umfällen aus Chloroform oder Methylenchlorid mit Essigester. Phosphoniumsalze halten oft hartnäckig Lösungsmittel und Wasser fest. Da dies die

68) A.Mondon, Liebigs Ann.Chem. 603, 115 (1957)

69) R.Mechoulam und F.Sondheimer, J.Am.chem.Soc. 80, 4386 (1957)

70) F.Kröhnke, Chem.Ber. 83, 293 (1950)

71) K.Friedrich und H.G.Henning, Chem.Ber. 92, 2756 (1959)

72) A.Michaelis und H.v.Soden, Liebigs Ann.Chem. 229, 295 (1885)

73) DBP 1046046 BASF Ludwigshafen

weitere Umsetzung zum Ylid stören würde, muß man die Phosphoniumsalze längere Zeit im Vakuum bei erhöhter Temperatur trocknen.

2. Die Darstellung von Triphenylphosphinalkylenen

Aus quartären Triphenylphosphoniumhalogeniden wird durch Basen Halogenwasserstoff abgespalten. Dadurch gelangt man, indem das zum Phosphoratom α -ständige Wasserstoffatom entfernt wird, zu den Triphenylphosphinalkylenen. Von den zahlreichen Möglichkeiten zur Darstellung von Triphenylphosphinalkylenen (Alkoholat¹⁰⁾, metallorganische Verbindungen¹⁰⁾, Dimethylsulfinat⁷⁴⁾, Natriumhydrid⁷⁵⁾ oder Natriumamid¹²⁾ als deprotonisierende Mittel) seien jedoch nur die beiden Methoden angeführt, die im Laufe dieser Arbeit verwendet wurden.

Weil die nicht mesomeriestabilisierten Ylide äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind, werden alle Reaktionen unter Feuchtigkeitsausschluß und mit Stickstoffschutz durchgeführt.

2.1 Die Natriumamid-Methode¹²⁾

Man kondensiert nachgereinigtes Ammoniak aus einer Bombe mit Hilfe flüssiger Luft in ein Schlenkrohr, wobei man für 50 mmol Phosphoniumsalz etwa 150 - 200 ml flüssiges Ammoniak benötigt. Nach dem Zufügen der erforderlichen Menge Natrium (kleiner Überschuß), wird die dabei ent-

74) R.Greenwald, M.Chaykovsky und E.J.Corey, J.org.Chem. 28, 1128 (1963)

75) M.M.Schemyakin und L.D.Bergelson, Angew.Chem. 76, 113 (1964)

stehende dunkelblaue Lösung mit einer katalytischen Menge Eisen-(III)nitrat versetzt. Unter Wasserstoffentwicklung und Farbänderung von dunkelblau nach grau tritt innerhalb weniger Minuten die Umsetzung zu Natriumamid ein. Nun gibt man unter kräftigem Rühren mit einem Magnetrührer das fein gepulverte und absolut trockene Phosphoniumsalz hinzu. Kräftiges Rühren erhöht die Ausbeute an Ylid, weil sonst das ausfallende Phosphinalkylen größere Mengen des Ausgangssalzes einschließt und der weiteren Umsetzung entzieht. Anschließend läßt man das Ammoniak über ein Quecksilberventil abdampfen, übergießt den Rückstand mit 100-200 ml abs. Lösungsmittel und kocht eine Stunde unter Rückfluß. Dann wird die Ylidlösung durch eine G3-Glasfritte gesaugt.

2.2 Die Kalium-tertiärbutylat-Methode im inerten Lösungsmittel ⁷⁶⁾

Für die Darstellung kleinerer Mengen von Yliden bedient man sich der Umsetzung von Phosphoniumsalzen mit Kalium-tertiärbutylat in Benzol bzw. Toluol. In einem Schlenkrohr werden zu 50-100 ml absolutem Benzol unter Rühren mit einem Magnetrührer 10-20 mmol Phosphoniumsalz und die entsprechende Menge Kaliumtertiärbutylat gegeben. Der anfangs nur in kleinen Mengen entstehende tert. Butylalkohol wirkt als Lösungsvermittler, so daß sich nach 6-12stündigem Rühren das Phosphoniumsalz vollständig umgesetzt hat. Durch Filtrieren erhält man ebenfalls eine salzfreie Ylidlösung.

76) G.Märkl, Tetrahedr.Letters, 1961, 811

3. Nachweis von Triphenylphosphin ¹⁷⁾

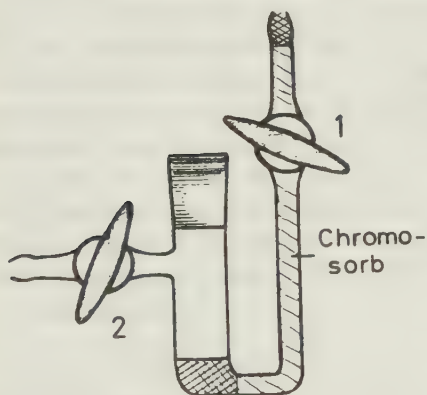
Mit großer Empfindlichkeit kann Triphenylphosphin mit einer Tüpfelreaktion von H.J.Bestmann und H.Schulz nachgewiesen werden. Auf einem Filterpapier vereinigt man einige Tropfen der auf Triphenylphosphin zu prüfenden Substanz mit einigen Tropfen 2%iger benzolischer 4-Nitrobenzylchlorid-Lösung und erhitzt anschließend eine Minute im Trockenschrank auf 100-120°C. Bei Anwesenheit von Triphenylphosphin bildet sich dann 4-Nitrobenzyltriphenylphosphoniumchlorid, das beim Versetzen mit etwas 2n-NaOH in das rotviolette Triphenylphosphin-4-nitrobenzylen übergeht, welches an der Luft einige Minuten beständig ist.

V. Thermische Zersetzung von Phosponiumsalzen

Die Phosponiumsalze wurden nach den in der Literatur angegebenen Vorschriften hergestellt. Die Reinigung erfolgte durch Umfällen aus Methylenchlorid-Essigester und anschließendem Umkristallisieren aus Acetonitril. Nach 24stündigem Erhitzen auf 100-120°C im Ölpumpenvakuum sind die Phosponiumsalze absolut trocken und lösungsmittelfrei. Die für eine Zersetzung benötigte Salzmenge liegt bei 5-10 mg. Für die nachfolgenden Pyrolyse-Untersuchungen wurde ein Temperaturbereich zwischen 300-350°C gewählt. Dazu läßt man bei der verwendeten Apparatur 7-8 Sekunden lang einen Strom der Spannung 20 V durch den Heizdraht fließen. Je nach dem Siedepunkt des erwarteten Olefins wird nach zwei verschiedenen Methoden verfahren:

Methode A (Das entstehende Olefin ist bei Zimmertemperatur gasförmig)

Den als Zersetzungsapparat dienenden Quarzlöffel, in dessen Einbuchtung das Phosphoniumsalz gebracht wird, steckt man in das nachstehend abgebildete Gefäß (vergl. Abb.3 S.20). Bei geschlossenem Hahn 1 wird die Apparatur

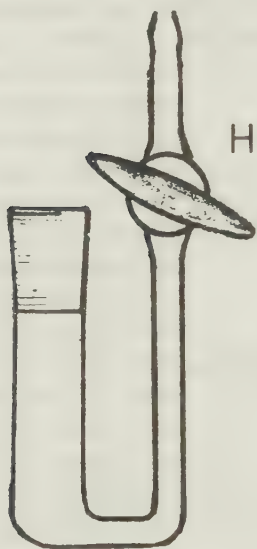


evakuiert und nach Erreichen eines Vakuums von 0,1 bis 0,05 mm Hahn 2 ebenfalls geschlossen. Nun kühlt man die Glaswand, die der Mulde im Quarzlöffel gegenüber liegt, durch Übergießen mit flüssiger Luft und zersetzt das Phosphoniumsalz durch Einschalten des Stroms (7-8 sec. 20 V). Nach der Pyrolyse wird noch kurze Zeit weitergeköhlt; dann wird das gekühlte Glasrohr auf Zimmertemperatur erwärmt. Die

Zersetzungsapparat schließt man dann so an den Gaschromatographen an, daß der Stickstoff durch Hahn 2 eintritt und durch Hahn 1 zusammen mit den Pyrolyseprodukten auf die Trennsäule gelangt. Dabei ist es wichtig, zuerst Hahn 1 und erst nach erfolgtem Druckausgleich Hahn 2 zu öffnen. Man erreicht damit, daß durch das plötzlich einströmende Trägergas die Zersetzungsprodukte auf das vor Hahn 1 liegende Chromosorb gebracht werden und sich beim Öffnen von Hahn 2 in einem relativ kleinen Volumen schon auf der Säule befinden. Die Folge davon sind sehr gut

reproduzierbare Retentionszeiten.

Methode B (Das entstehende Olefin ist bei Raumtemperatur flüssig)



In das nebenstehend skizzierte Glasgefäß (vergl. Abb.2 S.19) werden 1-2 ml Lösungsmittel (Äther, Toluol) gebracht und durch Eintauchen in flüssige Luft verfestigt. Wenn das Lösungsmittel fest gefroren ist, steckt man den Quarzlöffel, auf dem sich das Phosphoniumsalz befindet, in die Zersetzungsapparatur, evakuiert kurz mit einer Ölpumpe und schließt dann den Hahn H. Während der anschließenden Zersetzung des Salzes

wird das Pyrolysegefäß durch Aufgießen von fl. Luft gekühlt. Nach dem Auftauen des Lösungsmittels schüttelt man kurze Zeit, um die Zersetzungsprodukte quantitativ aufzulösen und untersucht die Lösung in herkömmlicher Weise gaschromatographisch.

Das Verhalten der Alkylhalogenide bei diesen Versuchsbedingungen läßt sich dadurch prüfen, daß man auf den durch Eintauchen in fl. Luft gekühlten Quarzlöffel 1 μ l des Halogenids spritzt, diesen in das Zersetzungsgefäß bringt und den Zersetzungsbedingungen unterwirft. Es konnte jedoch in keinem Fall eine Zersetzung des Halo-

genids zum Olefin beobachtet werden. In gleicher Weise verfährt man, wenn bei Methode A die Retentionszeiten von Vergleichssubstanzen zu bestimmen sind.

Als Vergleichssubstanzen zur Identifizierung der Pyrolyseprodukte und zu Eichmessungen wurden in allen Fällen authentische Verbindungen benützt.

Die gaschromatographischen Analysen wurden an einem mit Flammenionisationsdetektor ausgestatteten Aerograph 1520 der Fa. Wilkens durchgeführt. Als Säulenfüllmaterial diente mit 5% SE 30 belegtes Chromosorb W, als Trägergas fand Stickstoff Verwendung. Die für quantitative Aussagen notwendigen Eichmessungen entstanden durch Chromatographieren von Alkylhalogenid-Benzol bzw. Toluol-Mischungen bekannter Zusammensetzung an einer 3m Säule, wenn nicht anders angegeben. Ebenso wurden die Eichmessungen Hexen-aromatischer Kohlenwasserstoff an einer 3m Säule ausgeführt.

1. Äthyl-triphenylphosphoniumchlorid

Schmp. 240-241°C (Lit.⁷⁷⁾ 238-239°C)

Zersetzungsanalyse:

(3m Säule, 0°C, Methode A)

74% Substitution (86% Äthylchlorid)

26% Eliminierung (14% Äthylen)

Eichfaktor: 2,4 f. Äthylchlorid

(25°C, Benzol als Eichsubstanz)

77) J.Popp, Dissertation Univ. Erlangen-Nürnberg 1967

2. Äthyl-triphenylphosphoniumbromid

Schmp. 204-205°C (Lit.⁷⁸⁾ 203-205°C)

Zersetzungsanalyse:

(3m Säule, 0°C, Methode A)

42% Substitution (73% Äthylbromid)

58% Eliminierung (27% Äthylen)

Eichfaktor: 2,3 f. Äthylbromid

(40°C, Benzol als Eichsubstanz)

3. Äthyl-triphenylphosphoniumjodid

Schmp. 164-165°C (Lit.⁷²⁾ 164-165°C)

Zersetzungsanalyse:

(3m Säule, 25°C, Methode A)

75% Substitution (95% Äthyljodid)

25% Eliminierung (5% Äthylen)

Eichfaktor: 5,3 f. Äthyljodid

(50°C, Toluol als Eichsubstanz)

4. Propyl-triphenylphosphoniumbromid

Schmp. 237-238°C (Lit.⁷⁷⁾ 239-240°C)

Zersetzungsanalyse:

(3m Säule, 0°C, Methode A)

30% Substitution (55% Propylbromid)

70% Eliminierung (45% Propylen)

Eichfaktor: 2,1 f. Propylbromid

(25°C, Benzol als Eichsubstanz)

78) G.Wittig und D.Wittenberg, Liebigs Ann.Chem. 606
1 (1957)

5. n-Butyl-triphenylphosphoniumchlorid

Schmp. 225-226°C (Lit.⁷⁷⁾ 225°C)

Zersetzungsanalyse:

(3m Säule, 20°C, Methode A)

42% Substitution (55% n-Butylchlorid)

58% Eliminierung (45% Butylen)

Eichfaktor: 1,4 f. Butylchlorid

(70°C, Xylol als Eichsubstanz)

6. n-Butyl-triphenylphosphoniumbromid

Schmp. 242-243°C (Lit.⁶⁹⁾ 242-243°C)

Zersetzungsanalyse:

(3m Säule, 35°C, Methode B, Xylol)

15% Substitution (31,5% n-Butylbromid)

85% Eliminierung (68,5% Butylen)

Das entstandene Butylen hat folgende Zusammensetzung:

(4m Säule, 0°C, Methode A)

80% Buten(1)

14% Buten(2)-cis

6% Buten(2)-trans

Eichfaktor: 1,5 f. Butylbromid

(1m Säule, 55°C, Xylol als Eichsubstanz)

7. Isobutyl-triphenylphosphoniumbromid

Schmp. 184-185°C (Lit.⁷⁹⁾ 182°C)

NMR-Spektrum: CH_3 - 8,9 τ (Duplett); >CH- 7,8 τ (Multi-
plett); $-\text{CH}_2\text{-P}$ 6,1 τ (Multiplett); Phe-
nylprotonen bei 2,1 τ .

Zersetzungsanalyse:

(3m Säule, 20°C, Methode A)

39% Substitution	(31% Isobutylbromid)
	(30% tert. Butylbromid)
61% Eliminierung	(39% Isobuten)

Eichfaktor: 1,5 f. Iso- und tert. Butylbromid
(1m Säule, 55°C, Xylol als Eichsubstanz)

8. Allyl-triphenylphosphoniumbromid

Schmp. 212-216°C (Lit.¹⁰) 209-214°C)

Zersetzungsanalyse:

(3m Säule, 0°C, Methode A)

88% Substitution	(96% Allylbromid)
12% Eliminierung	(4% Allen)

Eichfaktor: 2,1 f. Allylbromid
(50°C, Xylol als Eichsubstanz)

9. 2-Phenyl-äthyl-triphenylphosphoniumbromid

13,1 g Triphenylphosphin und 9,3 g 2-Phenyl-äthylbromid
löst man in 50 ml Methanol und kocht 5 Stunden unter
Rückfluß. Dann wird die Lösung mit 200 ml Äther ver-
setzt und vom abgeschiedenen Öl abdekantiert. Nach
dreimaligem Umfällen aus Methylenchlorid-Äther läßt
man über Nacht unter Äther in der Tiefkühltruhe stehen.
Dabei wird das vorher zähe Öl kristallin. Durch 24stün-
diges Trocknen im Hochvakuum bei Zimmertemperatur las-

sen sich die Lösungsmittelreste vollkommen entfernen.
Schmp. 45-50°C (Zers.), Ausbeute 12g (53%).

$C_{26}H_{24}BrP$ (447,4) Ber. C 69,80 H 5,41
Gef. C 70,22 H 5,53

NMR-Spektrum: $-CH_2-$ 6,95 τ (Multiplett); $-CH_2-P$ 6,05 τ
(Multiplett); C_6H_5- 2,90 τ ; C_6H_5-P
2,35 τ .

Zersetzungsanalyse:

(1m Säule, 85°C, Methode B, Äther)

4% Substitution (7% 2-Phenyl-äthylbromid)
96% Eliminierung (93% Styrol)

Eichfaktor: 1,7 f. 2-Phenyl-äthylbromid
(1m Säule, 93°C, Styrol als Eichsubstanz)

10. Isopropyl-triphenylphosphoniumchlorid

Schmp. 253-255°C (Lit.⁸⁰) 253-255°C)

Zersetzungsanalyse:

(3m Säule, 20°C, Methode A)

23% Substitution (36% Isopropylchlorid)
77% Eliminierung (64% Propylen)

Eichfaktor: 2,0 f. Isopropylchlorid
(75°C, Benzol als Eichsubstanz)

11. Isopropyl-triphenylphosphoniumbromid

Schmp. 239-240°C (Lit.⁸¹) 238-239°C)

80) Paschoal Senise und Luiz R.M.Pitombo, Anais.Assoc. Brasil.Quim 20, 93 (1961); C.A. 58, 1486 (1963)

81) U.H.M.Fagerlund und D.R.Idler, J.Am.chem.Soc. 79, 6475 (1957)

Zersetzungsanalyse:

(3m Säule, 0°C, Methode A)

1% Substitution (3% Isopropylbromid)
99% Eliminierung (97% Propylen)

Eichfaktor: 2,1 f. Isopropylbromid

(70°C, Toluol als Eichsubstanz)

12. Isopropyl-triphenylphosphoniumjodid

Schmp. 193-194°C (Lit.⁷²⁾ 191°C)

Zersetzungsanalyse:

(3m Säule, 20°C, Methode A)

4% Substitution (13% Isopropyljodid)
96% Eliminierung (87% Propylen)

Eichfaktor: 2,5 f. Isopropyljodid

(80°C, Xylol als Eichsubstanz)

13. 1-Phenyl-äthyl-triphenylphosphoniumchlorid

Schmp. 251-252°C (Lit.⁸²⁾ 253°C)

Zersetzungsanalyse:

(3m Säule, 80°C, Methode B, Äther)

22% Substitution (27% 1-Phenyl-äthylchlorid)
78% Eliminierung (73% Styrol)

Eichfaktor: 1,5 f. 1-Phenyl-äthylchlorid

(95°C, Styrol als Eichsubstanz)

82) H. Issler, Dissertation ETH Zürich, 1924

14. 1-Phenyl-äthyl-triphenylphosphoniumbromid

Schmp. 229-230°C (Lit.⁸²) 213°C)

14.1 Zersetzungsanalyse:

(1m Säule, 93°C, Methode B, Äther)

7% Substitution (13% 1-Phenyl-äthylbromid)
93% Eliminierung (87% Styrol)

14.2 Zersetzung am rotierenden Kugelrohr (240-250°C)

(1m Säule, 95°C, Äther als Lösungsmittel)

53% Substitution (66% 1-Phenyl-äthylbromid)
47% Eliminierung (34% Styrol)

Eichfaktor: 1,7 f. 1-Phenyl-äthylbromid

(1m Säule, 93°C, Styrol als Eichsubstanz)

15. Cyclopentyl-triphenylphosphoniumbromid

Schmp. 262-263°C (Lit.³) 261-263°C)

Zersetzungsanalyse:

(3m Säule, 55°C, Methode B, Tetrachlorkohlenstoff)

100% Eliminierung (100% Cyclopenten)

16. Cyclohexyl-triphenylphosphoniumbromid

Schmp. 272-273°C (Lit.³) 267-269°C)

Zersetzungsanalyse:

(1m Säule, 55°C, Methode B, Äther)

100% Eliminierung (100% Cyclohexen)

17. tert.-Butyl-triphenylphosphoniumchlorid

Schmp. 229-230°C (Lit.⁸³) 231-232°C)

Zersetzungsanalyse:

(3m Säule, 20°C, Methode A)

3% Substitution (5% tert.-Butylchlorid)
97% Eliminierung (95% Isobuten)

Eichfaktor: 1,4 f. tert.-Butylchlorid
(80°C, Xylol als Eichsubstanz)

18. tert.-Butyl-triphenylphosphoniumbromid

Schmp. 238-239°C (Lit.⁸⁴) 239-240°C)

Zersetzungsanalyse:

(3m Säule, 20°C, Methode A)

2% Substitution (6% tert.-Butylbromid)
98% Eliminierung (94% Isobuten)

Eichfaktor: 1,5 f. tert.-Butylbromid
(1m Säule, 55°C, Xylol als Eichsubstanz)

19. tert.-Butyl-triphenylphosphoniumjodid

Schmp. 209-210°C (Lit.⁶) 201-203°C)

Zersetzungsanalyse:

3m Säule, 20°C, Methode A)

4% Substitution (13% tert.-Butyljodid)
96% Eliminierung (87% Isobuten)

83) L.Horner und A.Mentrup, Liebigs Ann.Chem. 646,
65 (1961)

84) D.Seyferth, M.A.Eistert und J.K.Heeren, J.organom.
Chem. 2 (2), 101 (1964)

Eichfaktor: 2,0 f. tert.-Butyljodid
(1m Säule, 55°C, Xylol als Eichsubstanz)

20. Benzyl-triphenylphosphoniumchlorid

Schmp. 314°C (Lit.⁸⁵) 314°C)

Zersetzungsanalyse:

(3m Säule, 180°C, Methode B, Äther)

95% Benzylchlorid

5% Stilben

Eichfaktor: 1,6 f. Benzylchlorid
(180°C, Stilben als Eichsubstanz)

21. Methyl-triphenylphosphoniumbromid

Schmp. 228-229°C (Lit.¹⁰) 227-229°C)

Zersetzungsanalyse:

(3m Säule, 0°C, Methode A)

100% Methylbromid

22. Äthyl-triphenylphosphoniumbromid- α -D₂

Zur Darstellung des in α -Stellung bideuterierten Äthyl-triphenylphosphoniumbromids wurde die Analogvorschrift von M.Schlosser⁴²⁾ etwas abgeändert.

10 mMol Äthyl-triphenylphosphoniumbromid (3,7 g) löst man bei 60-70°C in 7 ml D₂O. Man gibt 0,53 g wasser-

85) G.Wittig und W.Haag, Chem.Ber. 88, 1654 (1955)

freie Soda hinzu und läßt bei 60-70°C 12 Std. rühren. Dabei ist, wie das NMR-Spektrum zeigt, am α -C-Atom vollständiger H-D Austausch eingetreten. Man versetzt mit DBr bis zur neutralen Reaktion und dampft im Vakuum ein. Nach dem Umfällen aus Methylenchlorid-Essigester wird im Ölpumpenvakuum bei 100°C getrocknet. Schmp. und Mischschmp. mit nichtdeuter. Verb. 203-205°C.

NMR-Spektrum: CH_3 - 8,6 τ (Duplett); Phenylprotonen 2,25-1,95 τ .

Das getrocknete Salz erhitzt man im Vakuum am rotierenden Kugelrohr auf 230-260°C und gefriert den entstandenen Bromwasserstoff mit flüssiger Luft. Nach beendeter Zersetzung, gibt man zu dem HBr bei -40 bis -50°C eine Lösung von Triäthylamin in abs. Äther, schwenkt kurz um und dampft das Triäthylamin-Äthergemisch im Ölpumpenvakuum schnell ab. Zurück bleibt Triäthylamin-hydrobromid, das sorgfältig getrocknet wird. Schmp. 225°C (Lit.⁸⁶⁾ 223-225°C)

Aus der massenspektroskopischen Analyse geht hervor, daß es sich um reines Triäthylamin-hydrobromid, ohne Beimengungen einer deuterierten Verbindung, handelt.

86) M.S.Kharasch, O.Reinmuth und W.H.Urry, J.Am.chem. Soc. 69, 1105 (1947)

VI. Darstellung von Phosphoniumsalzen mit aktiven
β-H-Atomen durch C-Alkylierung von Triphenyl-
phosphinalkylenen

1. 1.2-Diphenyl-äthyl-triphenylphosphoniumbromid

Zu einer nach IV.2.2 aus 7,8 g Benzyl-triphenylphosphoniumchlorid und 2,3 g Kaliumtertiärbutylat in 100 ml abs. Benzol erhaltenen Benzylenlösung gibt man unter Rühren 3,4 g Benzylbromid. Nach 2-3stündigem Erhitzen auf 70-80°C ist die rote Farbe des Ylids verschwunden. Der weiße Niederschlag wird von der schwach gelblichen Flüssigkeit abgesaugt, zweimal mit Benzol gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Schmp. 249°C, Ausbeute 8,0g (76%)

$C_{32}H_{28}BrP$ (523,4) Ber. C 73,42 H 5,39
 Gef. C 73,34 H 5,41

2. 1-Phenyl-2-(4-methoxy-phenyl)-äthyl-triphenylphosphoniumbromid

Man erhitzt das aus 1,2 g Natrium und 19,5 g Benzyl-triphenylphosphoniumchlorid nach IV.2.1 hergestellte Ylid in Benzol. Beim Zutropfen von 10 g 4-Methoxybenzylbromid, in 30 ml Benzol gelöst, unter kräftigem Rühren fällt sofort ein kristalliner Niederschlag aus. Das Bromid muß unmittelbar nach der Herstellung und Vakuumdestillation Verwendung finden, weil es sich sonst unter Bromwasserstoffabspaltung zersetzt. Nach zweistündigem Kochen ist die Ylidlösung entfärbt. Das Salz wird abgesaugt, mit Benzol gewaschen und im Vakuum bei 100°C über Phosphorpentoxid getrocknet. Schmp. 260-264°C, Ausbeute 22g (78,5%)

$C_{33}H_{30}BrOP$ (553,5) Ber. C 71,61 H 5,59
 Gef. C 70,95 H 5,52

3. 1-Phenyl-2-(4-nitro-phenyl)-äthyl-triphenylphosphoniumbromid

Aus 1,2 g Natrium und 19,5 g Benzyl-triphenylphosphoniumchlorid wird das Ylid in flüssigem Ammoniak hergestellt und in die heiße benzolische Lösung 11 g 4-Nitrobenzylbromid, in wenig Benzol gelöst, hinzugetropft. Es fällt sofort ein kristallines Salz aus. Nach kurzem Kochen ist die Ylidlösung entfärbt. Man saugt das ausgefallene Salz ab und trocknet nach dem Waschen mit Benzol im Vakuum bei 100°C über Phosphorpentoxid. Schmp. 233°C (Zers.), Ausbeute 23g (81%)

$C_{32}H_{27}BrNO_2P$ (568,4) Ber. C 67,62 H 4,79 N 2,46
 Gef. C 66,83 H 4,51 N 2,05

4. 1-Phenyl-2-(4-chlor-phenyl)-äthyl-triphenylphosphoniumchlorid

In die kochende aus 7,8 g Benzyl-triphenylphosphoniumchlorid und 2,3 g Kaliumtertiärbutylat nach IV.2.1 in 100 ml abs. Benzol bereitete Ylidlösung gibt man 3,2 g 4-Chlorbenzylchlorid. Nach 24stündigem Kochen filtriert man das ausgefallene Salz von der nur noch schwach gefärbten Ylidlösung ab, wäscht es mit Benzol und trocknet im Vakuum bei 100°C über Phosphorpentoxid. Schmp. 228-229°C (sintert ab 205°C), Ausbeute 7,0g (68%).

$C_{32}H_{27}Cl_2P$ (513,4) Ber. C 74,85 H 5,30
 Gef. C 74,18 H 6,01

5. 1-Naphthyl-(1)-2-phenyl-äthyl-triphenylphosphonium-
bromid

8,8 g Naphthyl-(1)-methyl-triphenylphosphoniumchlorid ⁸⁷⁾
und 2,3 g Kaliumtertiärbutylat werden in abs. Benzol zum
Ylid umgesetzt. Nach der Zugabe von 3,4 g Benzylbromid
und 1-2stündigem Kochen entfärbt sich die Ylidlösung.
Man saugt ab, wäscht mit Benzol und trocknet im Ölpum-
penvakuum über Phosphorpentoxid. Schmp. 260-262°C, Aus-
beute 8,2g (71,5%).

$C_{36}H_{30}BrP$ (573,5) Ber. C 75,39 H 5,27
 Gef. C 75,01 H 5,43

6. 2.3-Diphenyl-propyl-(2)-triphenylphosphoniumbromid

Die aus 8,9 g 1-Phenyl-äthyl-triphenylphosphoniumbromid ⁸²⁾
und 2,3 g Kaliumtertiärbutylat in abs. Benzol erhaltene
Ylidlösung versetzt man mit 3,4 g Benzylbromid. Die Reak-
tion ist nach 1-2stündigem Kochen beendet. Das ausgefal-
lene Salz wird abgesaugt, mit Benzol gewaschen und ge-
trocknet. Schmp. 235-238°C, Ausbeute 9,2g (86%)

$C_{33}H_{30}BrP$ (537,5) Ber. C 73,74 H 5,63
 Gef. C 73,83 H 5,34

87) L.Y.Malkes, L.V.Shubina und L.L.Nagornaya, Zh.
Organ.Khim. 1 (3), 587 (1965); C.A. 63, 1754 (1965)

VII. Darstellung von Olefinen durch thermische Zersetzung von quartären Phosphoniumsalzen

Die Herstellung von Olefinen durch Pyrolyse quartärer Phosphoniumsalze erfolgt zweckmäßig durch eine etwas abgewandelte Kugelrohrdestillation.

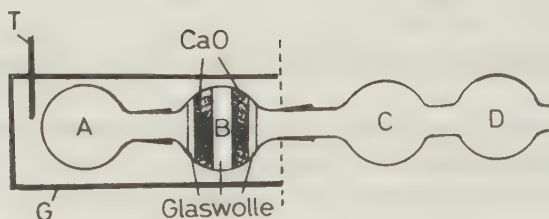


Abb.9 Versuchsanordnung zur Darstellung von Olefinen durch thermische Zersetzung von quartären Phosphoniumsalzen

In einen 25 ml Rundkolben A gibt man 5-10 mMol Phosphoniumsalz und füllt anschließend den Kolben mit Glaswolle, um das Verstäuben des Phosphoniumsalzes bei einer plötzlich einsetzenden Gasentwicklung zu vermeiden. Von den folgenden 3 Kugeln des Kugelrohres wird B mit 10-15 g Calciumoxid und mit Glaswolle gefüllt. Die Kugeln C und D dienen als Vorlage. A und B stecken in einem mit einer

Asbestscheibe abgedichteten Glasrohr G, das nach dem Evakuieren des Kugelrohres (0,2-0,05 mm) mit einem Bunsenbrenner bis zur vollständigen Zersetzung des Phosphoniumsalzes erhitzt wird (5-10 min.). Die Zersetzungstemperatur des Salzes bestimmt man mit dem Thermometer T. In der mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage C sammelt sich ein Gemisch aus Olefin, Triphenylphosphin und Wasser.

Nach beendeter Zersetzung nimmt man das Reaktionsprodukt in C mit 20-30 ml Äther auf und trocknet eine halbe Stunde über Natriumsulfat. Die weitere Aufarbeitung geschieht nach einer der beiden folgenden Varianten:

Methode A: Liegt der Siedepunkt des Olefins unter 200-220°C, so können nach dem vorsichtigen Abziehen des Äthers Triphenylphosphin und das Olefin durch Kugelrohrdestillation getrennt werden.

Methode B: Ist eine destillative Trennung von Phosphin und Olefin nicht möglich, so fällt man das Triphenylphosphin durch mehrstündiges Kochen mit Methyljodid. Nach dem Abfiltrieren des Methyl-triphenylphosphoniumjodids und dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt das Olefin. Es kann aus Methanol umkristallisiert werden. Es zeigt jedoch in allen Fällen bereits das Rohprodukt den gewünschten Schmelzpunkt.

1. Stilben

Ansatz: 2,5g 1.2-Diphenyl-äthyl-triphenylphosphoniumbromid, Zersetzungstemp. 200-220°C, Aufarb. Methode B

Stilben: Schmp. und Mischschmp. 122-123°C, Ausbeute 0,55g (64%).

Triphenylphosphin: Ausbeute (73%); (1,4g Methyl-triphe-

nylphosphoniumjodid, Schmp. 182°C).

2. 4-Chlor-stilben

Ansatz: 3,5g 1-Phenyl-2-(4-chlor-phenyl)-äthyl-triphenylphosphoniumchlorid, Zersetzungstemp. $150-170^{\circ}\text{C}$, Aufarb. Methode B

4-Chlor-stilben: Schmp. $128-129^{\circ}\text{C}$ (Lit.⁵⁹⁾ 129°C), Ausbeute 1,15g (76%)

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Cl}$ (214,7)	Ber.	C 78,33	H 5,16
	Gef.	C 78,39	H 5,14

Triphenylphosphin: Ausbeute (88%); (2,4g Methyl-triphenylphosphoniumjodid, Schmp. 183°C)

3. 4-Methoxi-stilben

Ansatz: 2,7g 1-Phenyl-2-(4-methoxi-phenyl)-äthyl-triphenylphosphoniumbromid, Zersetzungstemp. $220-240^{\circ}\text{C}$, Aufarb. Methode B

4-Methoxi-stilben: Schmp. $134-135^{\circ}\text{C}$ (Lit.⁶¹⁾ 136°C), Ausbeute 0,35g (34%)

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$ (210,3)	Ber.	C 85,68	H 6,71
	Gef.	C 85,45	H 6,62

Triphenylphosphin: Ausbeute (51%); (1,0g Methyl-triphenylphosphoniumjodid, Schmp. 183°C)

4. 4-Chlor-4'-methoxi-stilben

Ansatz: 2,7g 1-(4-Chlor-phenyl)-2-(4-methoxi-phenyl)-

äthyl-triphenylphosphoniumbromid ²⁶⁾, Zersetzungstemp. 200-220°C, Aufarb. Methode B

4-Chlor-4'-methoxi-stilben: Schmp. 183-184°C (Lit. ⁶²⁾ 184,5°C), Ausbeute 0,50g (46%)

C ₁₅ H ₁₃ ClO (244,7)	Ber.	C 73,62	H 5,35
	Gef.	C 73,85	H 5,44

Triphenylphosphin: Ausbeute (79%); (1,4g Methyl-triphenylphosphoniumjodid, Schmp. 183°C)

5. 4.4'-Dichlor-stilben

Ansatz: 2,7g 1.2-Bis-(4-chlor-phenyl)-äthyl-triphenylphosphoniumchlorid ²⁶⁾, Zersetzungstemp. 150-170°C, Aufarb. Methode B

4.4'-Dichlor-stilben: Schmp. 177°C (Lit. ⁶²⁾ 177,5°C), Ausbeute 0,95g (77%)

C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ (249,1)	Ber.	C 67,49	H 4,05
	Gef.	C 67,61	H 4,22

Triphenylphosphin: Ausbeute (81%); (1,6g Methyl-triphenylphosphoniumjodid, Schmp. 182°C)

6. 1-Phenyl-2-naphthyl-(1)-äthylen

Ansatz: 2,4g 1-Naphthyl-(1)-2-phenyl-äthyl-triphenylphosphoniumbromid, Zersetzungstemp. 210-230°C, Aufarb. Methode B

1-Phenyl-2-naphthyl-(1)-äthylen: Schmp. 72°C (Lit. ⁸⁸⁾

88) E.Balla, Compt.rend. 198, 947 (1934)

72,5-73,5°C), Ausbeute 0,70g (73%)

C₁₈H₁₄ (230,3) Ber. C 93,87 H 6,13
Gef. C 94,22 H 6,37

Triphenylphosphin: Ausbeute (78%); (1,3g Methyl-triphenylphosphoniumjodid, Schmp. 183°C)

7. 2.3-Diphenyl-propen

Ansatz: 2,4g 2.3-Diphenyl-propyl-2-triphenylphosphoniumbromid, Zersetzungstemp. 200-220°C, Aufarb. Methode B

2.3-Diphenyl-propen: Schmp. 35-40°C (Lit. 2.3-Diphenyl-propen(1) ⁸⁹⁾ 0,52°C; 2.3-Diphenyl-propen(2)-trans 82-83°C ⁹⁰⁾; 2.3-Diphenyl-propen(2)-cis 48°C ⁹⁰⁾), Ausbeute 0,60g (69,5%)

C₁₅H₁₄ (194,3) Ber. C 92,74 H 7,26
Gef. C 93,09 H 7,38

Die Trennung und Identifizierung der Isomeren geschieht gaschromatographisch durch Vergleich mit den auf andere Weise ⁸⁹⁾ ⁹⁰⁾ dargestellten Verbindungen: (1m Säule, 5% SE 30 auf Chromosorb W, N₂ als Trägergas, 180°C Säulentemperatur)

32% 2.3-Diphenyl-propen(1), 68% 2.3-Diphenyl-propen(2)-trans

Triphenylphosphin: Ausbeute (73%); (1,3g Methyl-triphenylphosphoniumjodid, Schmp. 183°C)

89) K.T.Serijan und P.H.Wise, J.Am.chem.Soc. 73, 4766 (1951)

90) E.Ellingboe und R.C.Fuson, J.Am.chem.Soc. 55, 2960 (1933)

8. Styrol

Ansatz: 2,7g 1-Phenyl-äthyl-triphenylphosphoniumbromid,
Zersetzungstemp. 210-230°C, Aufarb. Methode A

Styrol: Ausbeute 0,50g (71%)

Die Identifizierung (Vergleich mit einer authentischen Probe) und die Prüfung auf Reinheit erfolgt durch Gaschromatographie: (1m Säule, 5% SE 30 auf Chromosorb W, N₂ als Trägergas, 95°C Säulentemperatur) Reinheit > 98%.

Triphenylphosphin: Schmp. 78°C, Ausbeute 1,6g (91%)

9. 1-Phenyl-propen

Ansatz: 3,0g 3-Phenyl-propyl-1-triphenylphosphoniumbromid ⁷⁹⁾, Zersetzungstemp. 210-230°C, Aufarb. Methode A

1-Phenyl-propen: Sdp. 160-170°C (Lit. 1-Phenyl-propen(1)-trans ⁹¹⁾ 175°C; 1-Phenyl-propen(1)-cis ⁹²⁾ 166,7°C/746 mm; 1-Phenyl-propen(2) ⁹¹⁾ 156°C), Ausbeute 0,55g (65%)

Durch gaschromatographischen Nachweis mit auf anderem Wege ⁶⁶⁾ ⁹¹⁾ hergestellten Vergleichssubstanzen ergibt sich folgende Zusammensetzung des Isomerengemisches: (1m Säule, 5% SE 30 auf Chromosorb W, N₂ als Trägergas, 92°C Säulentemperatur)

46,5% 1-Phenyl-propen(2); 40,5% 1-Phenyl-propen(1)-trans; 13% 1-Phenyl-propen(1)-cis.

Triphenylphosphin: Schmp. 78°C, Ausbeute 1,2g (65%)

91) J.Böeseken und J.S.P.Blumberger, Rec.d.Trav.chim. Pays-Bas 44, 90 (1925)

92) K.N.Campbell und M.J.o'Connor, J.Am.chem.Soc. 61, 2897 (1939)

VIII. Abbau der 1.2-Diaryl-äthyl-triphenylphosphonium-halogenide mit Lauge und mit Alkoholat

1. Abbau mit Natronlauge

1.1 1.2-Diphenyl-äthan

1,1g 1.2-Diphenyl-äthyl-triphenylphosphoniumbromid werden in 30 ml 20%iger Natronlauge unter Rückfluß eine Stunde lang gekocht. Die gebildete ölige Schicht erstarrt beim Abkühlen zu farblosen Kristallen. Nach dem Absaugen digeriert man die Kristalle mit 30 ml Petrol-äther. Aus der farblosen Lösung kristallisiert das Bibenzyl, während Triphenylphosphinoxid ungelöst zurückbleibt.

1.2-Diphenyl-äthan: Schmp. 50-51°C (Lit.⁹³⁾ 52-53°C)
Ausbeute 0,27g (71%)

C₁₄H₁₄ (182,3) Ber. C 92,26 H 7,74
 Gef. C 92,11 H 7,90

Triphenylphosphinoxid: Schmp. 154°C, Ausbeute 0,5g (85%)

1.2 2-Phenyl-1-(4-methoxy-phenyl)-äthan

Ansatz: 1,1g 1-Phenyl-2-(4-methoxy-phenyl)-äthyl-triphenylphosphoniumbromid analog 1.1

2-Phenyl-1-(4-methoxy-phenyl)-äthan: Schmp. 60°C (Lit.⁵⁷⁾ 60-61°C), Ausbeute 0,32g (76%)

93) A.M.Comey, Ber.dtsch.chem.Ges. 23, 1115 (1890)

$C_{15}H_{16}O$ (212,3) Ber. C 84,87 H 7,60
Gef. C 84,77 H 7,56

Triphenylphosphinoxid: Schmp. $153^{\circ}C$, Ausbeute 0,45g (81%)

1.3 2-Phenyl-1-(4-chlor-phenyl)-äthan

Ansatz: 1,1g 1-Phenyl-2-(4-chlor-phenyl)-äthyl-triphenylphosphoniumchlorid analog 1.1

2-Phenyl-1-(4-chlor-phenyl)-äthan: Schmp. $48-49^{\circ}C$ (Lit.⁵⁹)
 $49^{\circ}C$), Ausbeute 0,32g (69%)

$C_{14}H_{13}Cl$ (216,7) Ber. C 77,59 H 6,05
Gef. C 77,26 H 6,16

Triphenylphosphinoxid: Schmp. $154^{\circ}C$, Ausbeute 0,45g (75%)

1.4 1.2-Bis-(4-chlor-phenyl)-äthan

Ansatz: 1,1g 1.2-Bis-(4-chlor-phenyl)-äthyl-triphenylphosphoniumchlorid ²⁶⁾ analog 1.1

1.2-Bis-(4-chlor-phenyl)-äthan: Schmp. $112^{\circ}C$ (Lit.⁶⁰)
 $112^{\circ}C$), Ausbeute 0,34g (68%)

$C_{14}H_{12}Cl_2$ (251,2) Ber. C 66,94 H 4,81
Gef. C 67,32 H 4,98

Triphenylphosphinoxid: Schmp. $155^{\circ}C$, Ausbeute 0,42g (75%)

1.5 1-(4-Chlor-phenyl)-2-(4-methoxy-phenyl)-äthan

Ansatz: 1,1g 1-(4-Chlor-phenyl)-2-(4-methoxy-phenyl)-äthyl-triphenylphosphoniumbromid ²⁶⁾ analog 1.1

1-(4-Chlor-phenyl)-2-(4-methoxy-phenyl)-äthan: Schmp. 68°C (Lit.²⁶⁾ 68°C), Ausbeute 0,37g (80%)

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ClO}$ (246,7)	Ber.	C 73,01	H 6,12
	Gef.	C 73,47	H 6,32

Triphenylphosphinoxid: Schmp. 154°C , Ausbeute 0,45g (86%)

1.6 1-Naphthyl-(1)-2-phenyl-äthan

1,1g 1-Naphthyl-(1)-2-phenyl-äthyl-triphenylphosphoniumbromid werden mit 30 ml 20%iger Natronlauge eine Stunde gekocht. Nach dem Abkühlen schüttelt man mit 30 ml Äther durch, trennt ab und trocknet die ätherische Phase mit Natriumsulfat. Der Äther wird abgedampft, der Rückstand mit wenig Petroläther verrieben und vom Triphenylphosphinoxid abfiltriert. Kugelrohrdestillation des Petrolätherauszugs ergibt das 1-Naphthyl-(1)-2-phenyl-äthan als farbloses Öl.

1-Naphthyl-(1)-2-phenyl-äthan: Sdp._{0,5} $100-105^{\circ}\text{C}$ (Lit.⁹⁴) Sdp.₅ 175°C), Ausbeute 0,30g (67%)

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}$ (232,3)	Ber.	C 93,06	H 6,94
	Gef.	C 93,25	H 7,15

Triphenylphosphinoxid: Schmp. 153°C , Ausbeute 0,40g (75%)

2. Abbau mit Natriummethylat

2.1 1.2-Diphenyl-äthan

1,1g 1.2-Diphenyl-äthyl-triphenylphosphoniumbromid werden

94) J.W.Cook und C.L.Hewett, J.chem.Soc.(London) 1934, 365

in der aus 0,3 g Natrium und 30 ml abs. Methanol hergestellten Methylatlösung eine Stunde gekocht. Man destilliert anschließend den Alkohol ab und nimmt zur Trennung von Kohlenwasserstoff und Triphenylphosphinoxid mit 30 ml Petroläther auf.

1.2-Diphenyl-äthan: Schmp. und Mischschmp. $50-51^{\circ}\text{C}$, Ausbeute 0,29g (75%)

Triphenylphosphinoxid: Schmp. 155°C , Ausbeute 0,47g (81%)

2.2 2-Phenyl-1-(4-methoxy-phenyl)-äthan

1,1g 1-Phenyl-2-(4-methoxy-phenyl)-äthyl-triphenylphosphoniumbromid geben mit 0,3 g Natrium in abs. Methanol den entsprechenden Kohlenwasserstoff. Aufarbeitung wie oben.

2-Phenyl-1-(4-methoxy-phenyl)-äthan: Schmp. und Mischschmp. 60°C , Ausbeute 0,31g (74%)

Triphenylphosphinoxid: Schmp. 154°C , Ausbeute 0,44g (80%)

2.3 4-Nitro-stilben

1,0g 1-Phenyl-2-(4-nitro-phenyl)-äthyl-triphenylphosphoniumbromid werden in 20 ml Methanol gelöst und eine Methylatlösung, aus 0,2 g Natrium und 10 ml Methanol bereitet, hinzugegeben. Man erhitzt die anfangs orange gefärbte Lösung auf dem Wasserbad eine halbe Stunde zum leichten Sieden. Die Farbe hellt sich dabei stark auf. Das Methanol wird abgedampft, in Benzol mit Methyljodid das Triphenylphosphin gefällt und das aus dem Filtrat hinterbleibende Nitro-stilben aus Methanol umkristallisiert.

4-Nitro-stilben: Schmp. 155°C (Lit.⁹⁵⁾ 155°C), Ausbeute 0,31g (80%)

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (225,2)	Ber.	C 74,65	H 4,92	N 6,22
	Gef.	C 75,47	H 4,97	N 6,50

Triphenylphosphin: Ausbeute (82%); (0,58g Methyl-triphenylphosphoniumjodid, Schmp. 183°C).

IX. Abbau der Aryl-substituierten Äthyl-triphenylphosphoniumsalze mit Yliden

Alle Reaktionen werden so lange in abs. Lösungsmitteln und unter Stickstoffschutz durchgeführt, bis die Färbung des Ylids verschwunden und damit die Umsetzung vollendet ist.

1. 4-Nitro-stilben

Aus 15,6g Benzyl-triphenylphosphoniumchlorid und 1,0g Natrium stellt man in fl. Ammoniak das Benzylid her. Die filtrierte Lösung des Ylids in abs. Toluol wird mit 4,3g 4-Nitro-benzylbromid versetzt und 48 Stunden unter Rückfluß gekocht. Man filtriert vom ausgefallenen Benzyl-triphenylphosphoniumbromid (7,9g, 91%) ab, fällt mit Methyljodid das Triphenylphosphin (76%, 6,1g Methyl-triphenylphosphoniumjodid) und verreibt das nach dem Abdestillieren des Toluols hinterbleibende 4-Nitro-stilben mit wenig Methanol. Schmp. und Mischschmp. 153°C , Ausbeute 3,3g (73%).

95) P. Pfeiffer und S. Sergiewskaya, Ber.dtsch.chem.Ges. 44, 1107 (1911)

2. 1.1.4-Triphenyl-butadien

3,9g Benzyl-triphenylphosphoniumchlorid und 0,3g Natrium setzt man in fl. Ammoniak zum Benzylen um, löst dieses in abs. Toluol, filtriert und gibt 1,35g Diphenyl-allylbromid hinzu. Nach 12stündigem Kochen ist die Lösung entfärbt. Das ausgefallene Benzyl-triphenylphosphoniumbromid (1,9g, 88%) wird abgesaugt, im Filtrat das Triphenylphosphin (80%, 1,6g Methyl-triphenylphosphoniumjodid) gefällt und die farblose Lösung eingedampft. Die dabei erhaltene ölige Flüssigkeit kristallisiert beim Anreiben mit Methanol. Schmp. 100-101°C (Lit.⁹⁶) 101,5-102°C), Ausbeute 1,0g (71%)

C₂₂H₁₈ (282,4) Ber. C 93,57 H 6,43
 Gef. C 93,44 H 6,31

UV-Spektrum: $\lambda_{\max}$ = 336m μ , 240m μ ; $\lambda_{\min}$ = 266m μ , 217m μ
(Lit.⁹⁷) 336m μ , 241m μ ; 268m μ , 220m μ)

3. 1-Phenyl-propen(1)

Das aus 14,9g Äthyl-triphenylphosphoniumbromid⁷⁸⁾ und 1,0g Natrium in fl. Ammoniak erhaltene Ylid wird in abs. Benzol gelöst, filtriert und mit 3,4g Benzyl-bromid 24 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Sollte die Ylidlösung noch nicht ganz entfärbt sein, so vervollständigt kurzes Erhitzen zum Sieden die Reaktion. Nach dem Abfiltrieren des Äthyl-triphenylphosphoniumbromids (6,7g, 90%) destilliert man im Wasserstrahlvakuum bei 20°C über eine kleine Kolonne das Benzol ab. Beim Er-

96) G.Drefahl, G.Plötner, W.Hartrodt und R.Kühnstedt, Chem.Ber. 93, 1799 (1960)

97) S.Israelashvili und F.Bergmann, J.chem.Soc. (London) 1953, 1070

hitzen des Rückstandes am rotierenden Kugelrohr auf 30-35°C/0,1mm bleibt Triphenylphosphin (4,0g, 77%) zurück, während das 1-Phenyl-propen(1) überdestilliert. Sdp., 25-30°C (Lit. 1-Phenyl-propen(1)-trans ⁹¹⁾ 175°C; 1-Phenyl-propen(1)-cis ⁹²⁾ 166,7°C/746mm), Ausbeute 1,7g (72%).

C₉H₁₀ (118,2) Ber. C 91,47 H 8,53
Gef. C 91,68 H 8,71

Die gaschromatographische Analyse (Vergleich mit auf andere Weise ⁶⁶⁾ dargestellten Substanzen) ergibt folgende Zusammensetzung des entstandenen Olefins: (1m Säule, 5% SE 30 auf Chromosorb W, N₂ als Trägergas und 100°C Säulentemperatur)

1-Phenyl-propen(1)-trans 85%, 1-Phenyl-propen(1)-cis 15%

Das durch Wittig-Reaktion als Vergleichssubstanz hergestellte cis-1-Phenyl-propen(1) ⁶⁶⁾ lagert sich bei den oben angegebenen Versuchsbedingungen nicht um.

4. 1-Cyclohexyl-2-phenyl-äthylen

In eine benzolische Lösung von Triphenylphosphin-cyclohexyl-methylen, aus 8,8g Cyclohexyl-methyl-triphenylphosphoniumbromid ⁹⁸⁾ und 0,5 g Natrium in fl. Ammoniak hergestellt, gibt man 1,7g Benzylbromid. Nach 24stündigem Rühren bei Raumtemperatur ist die Umsetzung beendet, andernfalls vervollständigt kurzes Erhitzen zum Sieden die Reaktion. Vom ausgefallenen Cyclohexyl-methyl-triphenylphosphoniumbromid (4,1g, 93%) wird abgesaugt, die Lösung im Vakuum bei 20°C eingeeengt und der Rückstand mit wenig Methanol versetzt. Dabei kristallisiert Tri-

98) O.Kratzer, Dissertation TH München 1963

phenylphosphin (1,9g, 73%) aus. Nach dem Abziehen des Methanols erhält man den Kohlenwasserstoff. Kugelrohrdestillation bis 80°C bei 0,1 mm gibt das 1-Cyclohexyl-2-phenyl-äthylen als farbloses Öl. Sdp._{0,5} 85-90°C (Lit.⁶⁴) Sdp._{0,5} 85°C), Ausbeute 1,35g (72,5%)

C₁₄H₁₈ (186,3) Ber. C 90,26 H 9,74
Gef. C 90,26 H 9,76

Im Gaschromatogramm erscheinen zwei Isomere: (1m Säule, 5% SE 30 auf Chromosorb W, N₂ als Trägergas, 100°C Säulentemperatur; Vergleich mit durch Wittig-Reaktion⁶⁶) hergestelltem cis-1-Cyclohexyl-2-phenyl-äthylen, das durch Behandeln mit wenig HBr in die bekannte trans-Verbindung⁶⁴) umgelagert werden kann.)

1-Cyclohexyl-2-phenyl-äthylen trans 95%, 1-Cyclohexyl-2-phenyl-äthylen cis 5%

Die oben angeführten Versuchsbedingungen ergeben bei dem cis 1-Cyclohexyl-2-phenyl-äthylen keine Veränderung.

5. 1-Phenyl-2-methyl-propen

11,6g Isopropyl-triphenylphosphoniumbromid und 0,9g Natrium setzt man in fl. Ammoniak zum Ylid um. In die heiße filtrierte Lösung des Isopropylens in abs. Benzol werden 2,56g (1,75 ml) Benzylbromid getropft. Nach 12stündigem Kochen hat sich die Ylidlösung entfärbt. Man filtriert vom entstandenen Isopropyl-triphenylphosphoniumbromid (4,8g, 83%) ab, engt die Benzollösung vorsichtig im Wasserstrahlvakuum ein und destilliert den Rückstand am rotierenden Kugelrohr. Der Rückstand besteht aus Triphenylphosphin (3,5g, 89%); die bei 60-70°C/11mm übergehende farblose Flüssigkeit ist das 1-Phenyl-2-methyl-propen. Sdp.₁₁ 60-70°C (Lit. 1-Phenyl-2-methyl-propen(1)⁹⁹) 187,7°C, 1-Phenyl-2-methyl-

propen(2) ⁹⁹⁾ 175,8°C), Ausbeute 1,45g (73%)

C₁₀H₁₂ (132,2) Ber. C 90,85 H 9,15
Gef. C 90,98 H 8,86

Durch gaschromatographische Analyse lassen sich die beiden Isomeren bestimmen: (1m Säule, 5% SE 30 auf Chromosorb W, N₂ als Trägergas, 95°C Säulentemperatur; Vergleich mit auf andere Weise dargestellten Substanzen ⁹⁹⁾)

1-Phenyl-2-methyl-propen(1) 97,5%, 1-Phenyl-2-methyl-propen(2) 2,5%.

6. 2.3-Diphenyl-propen

Aus 8,9g 1-Phenyl-äthyl-triphenylphosphoniumbromid und 2,3g Kaliumtertiärbutylat wird in 100 ml abs. Benzol das Ylid hergestellt. Man rührt nach der Zugabe von 1,7g Benzylbromid 24 Stunden bei Raumtemperatur und destilliert anschließend unter Ölpumpenvakuum und Stickstoffschutz das Lösungsmittel ab. Beim weiteren Erhitzen des Rückstandes am Kugelrohr auf 150-160°C (Hochvakuum und Stickstoffschutz) destilliert der Kohlenwasserstoff zusammen mit Triphenylphosphin in die mit fl. Luft gekühlte Vorlage. Nach dem Aufnehmen des Destillates in Benzol wird das Triphenylphosphin (70%, 2,8g Methyl-triphenylphosphoniumjodid) mit Methyljodid gefällt (12stündiges Stehenlassen bei Raumtemperatur im Dunkeln). Nach dem Abdampfen des Benzols hinterbleibt 2.3-Diphenyl-propen. Schmp. 30-35°C (Lit. 2.3-Diphenyl-propen(1) ⁸⁹⁾ 0,52°C; 2.3-Diphenyl-propen(2)-trans ⁹⁰⁾ 82-83°C; 2.3-Diphenyl-propen(2)-cis ⁹⁰⁾ 48°C), Ausbeute 1,25g (64%)

99) C.M.Buess und Mitarb. Nat.Advis.Comm.Aeronautics Techn. Note Nr.1021 (1946); C.A. 41, 4113 (1947)

$C_{15}H_{14}$ (194,3) Ber. C 92,74 H 7,26
Gef. C 92,82 H 7,33

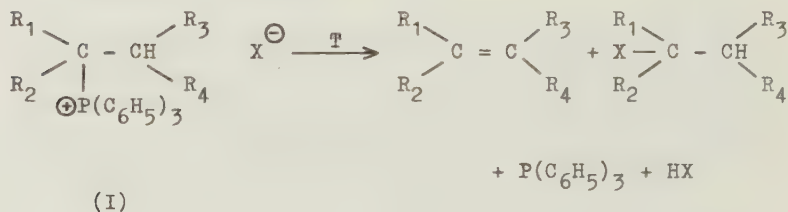
Gaschromatographisch können durch Vergleich mit den auf andere Weise dargestellten Verbindungen ⁸⁹⁾ ⁹⁰⁾ in der entstandenen Substanz 3 Isomere nachgewiesen werden:

2.3-Diphenyl-propen(1) 19%, 2.3-Diphenyl-propen(2)-trans 64%, 2.3-Diphenyl-propen(2)-cis 17%.

Zusammenfassung

Die thermische Zersetzung von Phosphoniumsalzen (I) wurde mit einer neu entwickelten Apparatur, die eine Weiterreaktion der primären Zerfallsprodukte verhindert, systematisch untersucht.

Je nach Art der Substituenten R und des Halogenidanions X entstehen wechselnde Mengen an Alkylhalogenid durch Substitution und an Olefin durch Eliminierung.



Der Einfluß der Substituenten R beruht auf sterischen Effekten und auf der Acidifizierung der β-H-Atome. Das Halogenidanion dagegen bestimmt durch seine nukleophilen und basischen Eigenschaften den Reaktionsablauf.

Durch Variation des Alkylrestes und des Halogenidanions lassen sich Einblicke in den Reaktionsmechanismus der Pyrolyse von Phosphoniumsalzen gewinnen. Dabei ergibt sich:

Die Pyrolyse von Alkyl-triphenylphosphoniumsalzen mit einem primären α-C-Atom läuft zum größten Teil nach einem S_N²/E2-Mechanismus ab. Dieser Schluß kann aus der

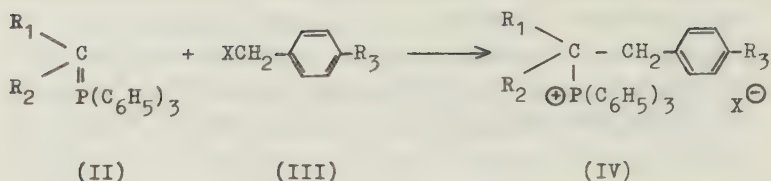
Isomerenfreiheit der Pyrolyseprodukte und dem wechselnden Verhältnis von Substitution zu Eliminierung bei Veränderung des Halogenidanions gezogen werden. Durch den Übergang vom Chlorid über das Bromid zum Jodid wird in zunehmendem Maße auch eine $S_N1/E1$ -Reaktion ermöglicht.

Ebenso ergibt eine zunehmende Verzweigung am β -C-Atom und in viel größerem Umfange am α -C-Atom einen steigenden Anteil an $S_N1/E1$ -Reaktionsablauf:

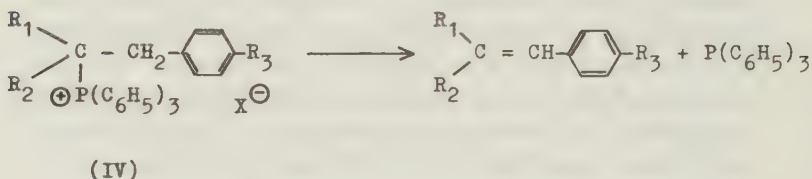
Zersetzt man Alkyl-triphenylphosphoniumsalze mit einem sekundären oder tertiären α -C-Atom, so findet man einen $S_N1/E1$ -Mechanismus. Dies äußert sich darin, daß unabhängig vom eingesetzten Anion ein gleiches Verhältnis von Substitution zu Eliminierung auftritt. Lediglich bei Alkyl-triphenylphosphoniumchloriden mit einem sekundären α -C-Atom erfolgt wegen der starken Nukleophilie des Chlorids noch in geringem Maße eine S_N2 -Substitution. Charakteristisch für die Pyrolyse von Phosphoniumsalzen mit sekundärem und tertiärem α -C-Atom ist ein starkes Überwiegen der Eliminierung, wobei in bestimmten Fällen die Substitution ganz unterbleiben kann.

Durch Verwendung eines deuterierten Phosphoniumsalzes ließ sich beweisen, daß die Olefine durch eine reine β -Eliminierung entstehen.

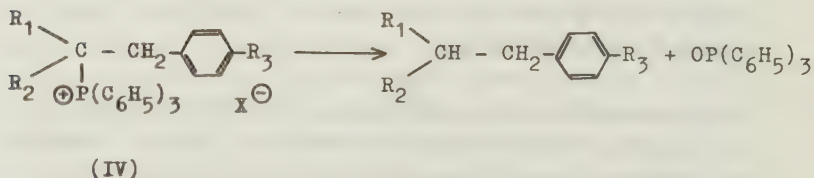
Die präparativen Möglichkeiten der thermischen Zersetzung von Phosphoniumsalzen werden an den 2-(1-Phenyl)-alkyl-triphenylphosphoniumsalzen (IV) aufgezeigt. Diese sind durch C-Alkylierung aus Triphenylphosphin-alkylenen (II) und einem Benzylhalogenid (III) leicht zugänglich.



Beim Erhitzen geben die Salze (IV), wenn man die Pyrolyseprodukte über erhitztes Calciumoxid leitet, in guten Ausbeuten substituierte Stilbene:



Zersetzung der Salze (IV) mit Natronlauge eröffnet ein Verfahren zur Darstellung substituierter 1.2-Diaryl-äthane:



Werden für die C-Alkylierung Ylide (II) verwendet, die

Lebenslauf

Elmar Vilsmaier,

geboren am 9. Januar 1941 in Eggenfelden als Sohn des
Rektors Isidor Vilsmaier und seiner Ehefrau Maria, geb.
Kollböck.

Vom September 1947 bis Juli 1951 besuchte ich die Volks-
schule in Eggenfelden, anschließend die Oberschule in
Pfarrkirchen. Dort bestand ich im Juli 1960 die Reife-
prüfung.

Im Wintersemester 1960/61 begann ich das Studium der
Chemie an der Technischen Hochschule München. Im April
1963 legte ich die Diplomchemiker-Vorprüfung ab. Nach
weiteren zwei Semestern ging ich an die Universität
Erlangen-Nürnberg und bestand hier im September 1964
die Diplomchemiker-Hauptprüfung. Unter Anleitung von
Herrn Professor Dr. H. J. Bestmann führte ich vom
Oktober 1964 bis Juli 1965 die Diplomarbeit aus.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogn, 852 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 2 29 90
